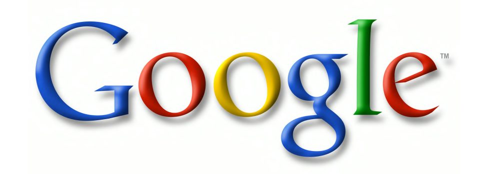



NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06907036 9



JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1857.

DRITTER BAND.

LEIPZIG 1857.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

ZWEI UND SIEBZIGSTER BAND.

LEIPZIG 1857.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des zwei und siebzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes und zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes und sechstes Heft.

Siebentes und achtes Heft.

I.

Chemische Untersuchung der Mineralquelle zu Geilnau.

Von

R. Fresenius.

A. Physikalische Verhältnisse.

Die Geilnauer Mineralquelle, zur Standesherrschaft Schaumburg gehörig und gegenwärtig im Besitze Seiner K. K. Hoh. des Erzherzogs Stephan von Oesterreich, liegt etwas oberhalb des Dorfes Geilnau in einer der schönsten Gegenden des Lahnthales. Das Gestein, aus welchem sie entspringt, ist der dort weit verbreitete Thon- und Grauwackenschiefer*).

Die Quelle kommt in einer grossen, runden, gemauerten Vertiefung zu Tage, welche 11 Meter Durchmesser und 9 Meter Tiefe hat. Dieselbe liegt unmittelbar an der Lahn, und ihre der letzteren zugekehrte Mauer ist nur einige Schritte von dem Flusse entfernt. Schon der Hauptboden dieser Rotunde liegt etwas tiefer als der Lahnspiegel; um aber zur Quelle zu gelangen, muss man nochmals einige Stufen in eine weitere kleinere Vertiefung hinabsteigen, deren Boden etwa 2 Meter tiefer liegt, als der Boden der grossen Rotunde.

---

*) Vergleiche „Topographische Notizen zur Beschreibung des Geilnauer Mineralbrunnens; von E. Raht, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLII, p. 76.“

In dieser kleineren Vertiefung erhebt sich ein schöner, aus Sandstein gehauener Brunnen, aus welchem der Strahl des Wassers sich unausgesetzt in ein kleines Steinbassin ergiesst. Das Ausflussrohr des Brunnens liegt ungefähr $1^1/_2$ Meter unter dem Lahnspiegel.

Beobachtet man das aus dem zweckmässig construirten Hahn des Brunnens ausfliessende Wasser längere Zeit hindurch, so sieht man, dass sein Strahl häufig unruhig wird durch mit ausströmendes Gas. Schliesst man den Hahn, so dringt Wasser und Gas durch eine erst aufwärts, dann abwärts, zuletzt durch den Boden des Steinbassins führende Zinnröhre, und das Bassin wird hierdurch sogleich in das Becken einer sprudelnden Quelle verwandelt. Diese Einrichtung wurde gewählt, weil sie den Zwecken der Füllung des Wassers in Krüge, welche unten beschrieben werden wird, am besten entspricht.

Die Quelle lieferte am 4. und 6. April 1857 im Durchschnitt in der Minute 3500 C. C. Wasser und 1700 C. C. Gas, somit in der Stunde 210 Liter Wasser und 102 Liter Gas und in 24 Stunden 5040 Liter Wasser 2448 Liter Gas.

Das Wasser erscheint vollkommen klar und farblos, stark perlend; an dem Glase setzen sich rasch zahlreiche Gasblasen an; der Geruch des Wassers ist höchst gering, eben an Schwefelwasserstoff erinnernd. Schüttelt man dasselbe in halbgefüllter Flasche, so wird eine grosse Menge Gas entbunden, prüft man jetzt den Geruch, so nimmt man den des Schwefelwasserstoffs schwach aber unverkennbar wahr. Setzt man das Schütteln fort, bis kein Gas mehr entbunden wird, und prüft dann das Wasser, so bemerkt man einen sehr geringen, eigenthümlichen Geruch, von dem ich fast sagen möchte, dass er an den der schwefligen Säure erinnere.

Der Geschmack des Wassers ist weich, prickelnd, erfrischend, eisenartig, schwach an Schwefelwasserstoff erinnernd*). Die Temperatur des Wassers wurde mit Hülfe

---

*) Bei einer am 3. Juni 1857 vorgenommenen Untersuchung (bei höherem Stande der Lahn) lieferte die Quelle in der Minute 4615 C. C.

eines grossen Trichters bestimmt, dessen Ablaufröhre so weit war, dass sie ungefähr eben so viel Wasser abfliessen liess, als oben einströmte. Das in diesem Trichter befestigte, auf seine Richtigkeit geprüfte Thermometer zeigte am 6. April 1857 genau 10,00° C. = 8° R., während die Temperatur der Luft 10,8° C. und die des Lahnwassers 11,8° C. betrug.

Bleibt das Wasser in einer etwas Luft enthaltenden Flasche stehen, so erscheint es schon nach einem Tage weisslich opalisirend. Der Grund dieser Erscheinung ist die eben beginnende Ausscheidung von phosphorsaurem und kieselsaurem Eisenoxyd, eine Folge der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf das gelöste doppelt kohlensaure Eisenoxydul der Quelle. Dauert die Lufteinwirkung fort, so vermehrt sich die Trübung, das Wasser wird gelblich und setzt seinen ganzen Eisengehalt in Form eines ziemlich starken ocherfarbenen Niederschlages ab. Dass diese Erscheinung einzig und allein durch die Einwirkung der Luft veranlasst wird, erkennt man daran mit Gewissheit, dass sich das Wasser in vollkommen angefüllten und hermetisch verschlossenen Gefässen und eben so in solchen, in denen der leere Raum statt mit Luft mit kohlensaurem Gase gefüllt ist, vollkommen klar und unverändert erhält.

Ocher würde das Wasser somit auch im Bassin und den Abflussröhren absetzen, wenn ihm hierzu Gelegenheit gegeben wäre. Da aber das Bassin stets rein erhalten wird, und sich aus diesem das Wasser sofort in die Vertiefung ergiesst, in welcher sich alles in die Rotunde gelangende Wasser ansammelt und aus welcher es von Zeit zu Zeit ausgepumpt wird, so bot sich nicht die Möglichkeit, auch nur irgend welchen Ocher zu gewinnen.

Das spec. Gewicht des Wassers ergab sich, bei 13,5° C. bestimmt, gleich 1,002047.

Wasser und 1400 C. C. Gas, auch liess sich damals der früher wahrgenommene geringe Geruch und Geschmack nach Schwefelwasserstoff nicht mehr wahrnehmen.

Dies ist der als höchst günstig zu bezeichnende Zustand der Quelle, welchen sie seit ihrer neuen, von Hrn. Salineninspector Tasche in Salzhausen begonnenen und von Herrn Architekten Frickhöfer von Wiesbaden unter meiner Mitwirkung beendigten Fassung zeigt.

B. Chemische Untersuchung.

I. Ausführung.

Zu den gewöhnlichen Reagentien verhält sich das frisch geschöpfte Geilnauer Wasser also:

Ammon erzeugt eine ziemlich starke weisse, bald gelblich werdende Trübung.

Salzsäure bewirkt starke Kohlensäureentwicklung.

Oxalsaures Ammon erzeugt sogleich einen ziemlich starken Niederschlag.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt anfangs weisse Trübung mit einem Stich in's Bräunliche, bald aber wird in Folge der reducirenden Wirkung des Eisenoxyduls die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Silberchlorür tief schwarz mit einem Stich in's Rothe.

Alkalische Bleilösung färbt das Wasser ganz schwach bräunlich (nur bei grösseren Wassermengen deutlich wahrnehmbar).

Gerbsäure lässt das Wasser anfangs klar, bald aber nimmt es eine starke, roth-violette Färbung an.

Gallussäure färbt nach einiger Zeit tief blau-violett.

Die weitere *qualitative Analyse* wurde nach dem Gange vorgenommen, welchen ich in meiner Anleitung zur qualitativen Analyse, 9. Aufl. § 209—212 angegeben habe. Sie ergab folgende Bestandtheile:

Basen:

Natron	(Strontian)
Kali	Magnesia
(Lithion)	(Thonerde)
Ammon	Eisenoxydul
Kalk	Manganoxydul
Baryt	

Säuren:

Schwefelsäure	(Borsäure)
Kohlensäure	Chlor
Phosphorsäure	(Fluor)
Kieselsäure	(Schwefelwasserstoff)
(Salpetersäure)	

(Nichtflüchtige organische Materien), Stickgas.

Die eingeklammerten Bestandtheile sind in so kleiner Menge vorhanden, dass es unmöglich war, dieselben quantitativ zu bestimmen. — Versuche zur Auffindung des Jods und Broms, so wie solche zur Entdeckung der Arsensäure und flüchtiger organischer Säuren gaben negative Resultate. Ich bemerke dabei, dass zu diesen Versuchen der Rückstand von etwa 40 Pfd. Wasser verwendet wurde.

Das Gas der Quelle, und zwar sowohl das, welches mit dem Wasser ausströmt, als das, welches sich beim Kochen des Wassers entbindet, ist Kohlensäure, mit wenig Stickgas und ganz geringen Spuren von Schwefelwasserstoff. —

Die *quantitative Analyse* wurde in allen Theilen doppelt ausgeführt. Das Verfahren und die Originalzahlen ergeben sich aus Folgendem. Das Wasser zu allen Bestimmungen wurde von mir am 6. und 7. April 1857 der Quelle entnommen und in mit Glasstopfen verschlossenen Flaschen transportirt.

1. *Bestimmung der Schwefelsäure.*

2000 Grm. Wasser wurden unter Zusatz von etwas Salzsäure eingeengt, dann mit Chlorbaryum versetzt. Der entstehende Niederschlag von schwefelsaurem Baryt wurde nach 12 Stunden abfiltrirt.

Beim ersten Versuch wurden erhalten 0,0750 Grm., gleich 0,025731 Schwefelsäure gleich	0,012865 p/m.
Beim zweiten 0,0754 Grm. gleich 0,025868 Schwefelsäure, gleich	0,012934 „
Mittel	0,012899 p/m.

2. *Bestimmung des Chlors.*

1000 Grm. Wasser wurden in einer Porcellanschale so lange abgedampft, bis alles Eisenoxydul in Oxyd übergegangen und ausgeschieden war. Jetzt fügte man Salpetersäure im Ueberschuss zu, wodurch eine völlig klare Lösung entstand, und fällte mit salpetersaurem Silberoxyd.

Chlorsilber wurde erhalten:

beim ersten Versuch	0,0876 Grm.
„ zweiten „	0,0898 „
im Mittel	0,0887 Grm.

entsprechend 0,021929 Chlor p/m.

3. *Bestimmung der Kohlensäure im Ganzen.*

In Flaschen von etwa 350 C. C. Inhalt brachte man gewogene Mengen einer klar abgesetzten Mischung von Chlorbaryum und Ammon, liess dann das Wasser der Quelle direct in die Flaschen einströmen, bis dieselben fast voll waren, verkorkte sie fest und liess sie etwa 14 Tage (zuletzt bei 100⁰ C.) stehen. Sie wurden gewogen, die Niederschläge abfiltrirt und ausgewaschen. Ihr Gehalt an kohlensauren alkalischen Erden und somit an Kohlensäure wurde alkalimetrisch bestimmt, d. h. man löste den betreffenden Niederschlag in einer etwas überschüssigen Menge von titrirter Salzsäure und bestimmte deren Ueberschuss durch Zurücktitriren mit Natronlauge von bekanntem Gehalt, nachdem die Kohlensäure unter den bekannten Vorsichtsmassregeln ausgetrieben war. 1 Aeq. zur Sättigung verbrauchter Salzsäure entsprach 1 Aeq. im Niederschlage enthaltener Kohlensäure. Der Gehalt der Salzsäure war nach 3 verschiedenen Methoden — durch Vergleichung mit Normal-Oxalsäure, durch Fällung mit Silberlösung und durch Einwirken auf reines kohlensaures Natron und Rücktitriren mit Natronlauge — bestimmt worden und zwar mit fast ganz übereinstimmenden Resultaten. Er war somit auf's Genaueste bekannt. 100 C. C. enthielten 6,9380 Grm. Chlorwasserstoff.

Die Menge des Wassers, welches den Niederschlag geliefert hatte, erfuhr man, indem man von dem Gewichte der gefüllten Flasche die Summe der Gewichte der leeren Flasche und der anfangs hineingebrachten Mischung von Chlorbaryum und Ammon abzog.

Der von 313,7 Grm. Wasser herrührende Niederschlag erforderte zur Sättigung 29,81 C. C. und der von 342,1 Grm. Wasser herrührende 32,58 C. C. obiger Salzsäure.

Hieraus berechnet sich der Gehalt an Kohlensäure in 1000 Grm. Wasser

nach 1 zu	3,977717
„ 2 „	3,986997
im Mittel zu	3,982357

Beim Auffangen des Wassers an der Quelle wurden die Flaschen einigermassen entfernt von der Mündung gehalten. Versäumt man dies, d. h. hält man die Flasche ganz nahe oder gar unmittelbar an den Ausfluss, so strömt mit dem Wasser kohlensaures Gas in dieselben, und die Bestimmung der in Wasser gelösten Kohlensäure fällt alsdann unrichtig und zwar zu hoch aus.

4. *Bestimmung der Phosphorsäure.*

Nachdem die qualitative Analyse gelehrt hatte, dass die Menge der Phosphorsäure sehr gering, und ferner, dass ihre ganze Quantität in dem Ocher-Niederschlage enthalten sei, welchen das Wasser beim Stehen an der Luft absetzt, wurde zur Bestimmung derselben folgender Weg gewählt.

Man liess 21140 Grm. Wasser an der Luft stehen, bis sich alles Eisen und mit diesem alle Phosphorsäure abgeschieden hatte, filtrirte den Ocherniederschlag ab, löste ihn in ein wenig Salzsäure, fällte die Phosphorsäure als phosphormolybdänsaures Ammon und bestimmte sie schliesslich als pyrophosphorsaure Magnesia. Aus obiger Wassermenge wurden erhalten 0,0062 Grm., entsprechend 0,00397 Grm. Phosphorsäure, gleich 0,000187 p/m.

5. *Bestimmung der Kieselsäure.*

Je eine an der Quelle gefüllte, etwa 2 Liter haltende Flasche wurde gewogen, das gesammte darin enthaltene

Wasser mit Salzsäure angesäuert und in der Platinschale zur Trockne abgedampft. Durch Befeuchten des Rückstandes mit concentrirter Salzsäure und Erwärmen mit Wasser wurde die Kieselsäure abgeschieden. Die Menge des verwendeten Mineralwassers ergab sich beim Wägen der leeren Flaschen.

a. 2205,8 Grm. Wasser lieferten 0,0536 Grm. Kieselsäure, gleich 0,024299 p/m.

b. 1894,1 Grm. lieferten 0,0477 Grm., gleich 0,025183 „

Mittel 0,024741 p/m.

6. *Bestimmung der Gesammtmenge des Eisenoxyds, des Mangans und der Phosphorsäure.*

Die in 5. erhaltenen Filtrate wurden mit wässriger unterchloriger Säure versetzt und mit kohlensäurefreiem Ammon gefällt. Nachdem der Niederschlag abfiltrirt und ziemlich ausgewaschen war, wurde er in Salzsäure gelöst, die Lösung erhitzt und sodann nochmals auf gleiche Weise gefällt. Es geschah diese doppelte Fällung, um den Niederschlag frei von jeder Spur von Kalk zu erhalten. Nach dem Auswaschen wurde der Niederschlag geglüht und gewogen; er bestand aus Eisenoxyd mit etwas Manganoxyduloxyd, sehr geringen Mengen von Phosphorsäure und äusserst kleinen Spuren von Thonerde.

a. 2205,8 Grm. lieferten 0,0475 Grm., gleich 0,021534 p/m,
b. 1894,1 „ „ 0,0409 „ „ 0,021593 „

Mittel 0,021563 p/m.

7. *Bestimmung des Kalks.*

Die in 6. erhaltenen Filtrate wurden mit oxalsaurem Ammon im Ueberschuss versetzt und 12 Stunden stehen gelassen. Der durch Decantiren mehrmals ausgewaschene Niederschlag wurde wieder in Salzsäure gelöst und auf gleiche Weise nochmals mit Ammon und oxalsaurem Ammon niedergeschlagen. Es war dies nothwendig, weil der unter diesen Umständen entstehende erste Niederschlag immer magnesiahaltig ist. Der oxalsaure Kalk

wurde schliesslich durch vorsichtiges gelindes Glühen in kohlensauren übergeführt.

a. 2205,8 Grm. Wasser lieferten 0,7506 Grm. kohlensauren Kalk, gleich 0,340284 p/m.
b. 1894,1 Grm. Wasser lieferten 0,6457 Grm., gleich 0,340900 „

Mittel 0,340592 p/m.

8. *Bestimmung der Magnesia.*

Die in 7. erhaltenen Filtrate wurden in einer Silberschale zur Trockne gebracht und die Salzmasse in einer Platinschale geglüht, bis alle Ammonsalze entwichen waren. Den Rückstand behandelte man mit Salzsäure und Wasser, filtrirte, fügte Ammon zu und fällte endlich die Magnesia mit phosphorsaurem Natron.

a. 2205,8 Grm. Wasser lieferten 0,6873 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia gleich 0,246875 Magnesia, gleich 0,111920 p/m.
b. 1894,1 Grm. Wasser lieferten 0,6064 pyrophosphorsaure Magnesia, gleich 0,217816 Magnesia, gleich 0,114991 „

Mittel 0,113455 p/m.

9. *Bestimmung des Kalis und Natrons.*

1000 Grm. Wasser wurden in einer Silberschale unter Zusatz von ein wenig vollkommen reiner Kalkmilch auf etwa 200 C. C. eingedampft, filtrirt und der Niederschlag auf's Vollständigste ausgewaschen. Das Filtrat wurde in der Silberschale neuerdings concentrirt, schliesslich in ein Becherglas gebracht und mit kohlensaurem Ammon unter Zusatz von etwas Ammon der Kalk niedergeschlagen.

Nachdem durch wiederholte Behandlungen jede Spur Magnesia und Kalk entfernt, und die Chlormetalle der Alkalien durch Glühen von allen Ammonsalzen befreit waren, wurden erhalten:

Chlornatrium und Chlorkalium	0,8837	Grm.
1000 Grm. lieferten ferner	0,8862	„
Mittel	0,88495	Grm.

In beiden Proben wurde das Kali gesondert als Kaliumplatinchlorid bestimmt.

1 lieferte	0,0504	Grm.
2 „	0,0485	„
im Mittel	0,04945	Grm.

entsprechend 0,015085 Chlorkalium. Zieht man dessen Gewicht von obiger Summe des Chlornatriums und Chlorkaliums ab, so bleibt für Chlornatrium 0,869865. Die 0,015085 Grm. Chlorkalium entsprechen 0,009531 Kali.

10. *Bestimmung des Baryts und Mangans.*

13310 Grm. Wasser wurden in einer Silberschale zur Trockne gebracht, der Rückstand schwach geglüht, dann mit siedendem Wasser vollständig erschöpft.

a. Der wässrige Auszug diente zur Entdeckung des Lithions, von dem nur unwägbare Spuren vorhanden waren.

b. Der in Wasser unlösliche Rückstand wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung unter Zusatz von etwas Schwefelsäure zur Trockne verdampft, der Rückstand mit wenig Salzsäure und Wasser behandelt und der unlösliche Antheil, welcher grösstentheils aus Kieselsäure bestand, abfiltrirt und ausgewaschen.

α) Dieser Rückstand wurde mit kohlensaurem Natron-Kali geschmolzen und die Masse mit Wasser ausgekocht. Es blieb eine kleine Menge eines weissen Pulvers ungelöst. Nach dem Auswaschen behandelte man dasselbe mit ein wenig verdünnter Salzsäure, worin es sich unter Aufbrausen löste. Die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, lieferte sogleich einen weissen Niederschlag. Derselbe wog nach dem Auswaschen und Glühen 0,0025 Grm. und bestand aus schwefelsaurem Baryt mit ganz geringen Spuren von Strontian. Obige 0,0025 Grm. schwefelsaurer Baryt entsprechen 0,00165 Grm. Baryt, gleich 0,000123 p/m.

β) Die in b. erhaltene salzsaure Lösung wurde mit kohlensaurem Baryt gefällt und das Filtrat mit gelbem Schwefelammonium versetzt. Es entstand

ein fleischrother Niederschlag von Schwefelmangan, der, um ihn zu reinigen, nach dem Auswaschen wieder in Salzsäure gelöst und nochmals mit Schwefelammonium gefällt wurde. Endlich löste man ihn in Salzsäure und fällte die Lösung mit kohlensaurem Natron.

Erhalten wurden Manganoxyduloxyd 0,0296 Grm., gleich 0,002223 p/m., gleich 0,002069 p/m. Manganoxydul.

11. *Bestimmung des Eisens.*

Aus 6. ergab sich die Gesammtmenge des Eisenoxydes, des Manganoxyduloxyds und der Phosphorsäure im Mittel zu 0,021563 p/m.

Zieht man davon ab:

a. die Menge des Manganoxyduls mit 0,002223

b. die Menge der Phosphorsäure mit 0,000187

Summa 0,002410 „

so bleibt für reines Eisenoxyd 0,019153 p/m

entsprechend 0,0172377 Eisenoxydul.

Um diese mit grösster Sorgfalt ausgeführte gewichtsanalytische Bestimmung zu controliren, wurde auch eine maassanalytische Bestimmung des Eisens vorgenommen. Zu dem Ende dampfte man 2588 Grm. Wasser (den ganzen Inhalt einer Flasche) mit Salzsäure auf ein kleines Volumen ein, reducirte mit reinstem Zink und oxydirte wieder mit einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali. Es ergab sich so ein Gehalt von 0,019107 p/m. Eisenoxyd, gleich 0,0171963 Eisenoxydul. Somit lieferten die beiden so verschiedenen Bestimmungsweisen fast vollkommen übereinstimmende Resultate.

12. *Bestimmung des Ammons.*

3000 Grm. Wasser wurden destillirt, bis ²/₅ übergegangen waren. Dieselbe Operation wurde unter Zusatz von etwas reinem Kalkhydrat mit dem Destillat wiederholt. Schliesslich verwandelte man die geringe Spur Am-

moniak, welche in dem letzten Destillate enthalten war, durch Abdampfen mit ein wenig Salzsäure und Platinchlorid in Ammoniumplatinchlorid und bestimmte dessen Gewicht.

Erhalten 0,0124 Grm. gleich 0,004133 p/m., gleich 0,000481 Ammoniumoxyd.

13. *Bestimmung der Gesammtmenge der fixen Bestandtheile.*

Der Inhalt einer an der Quelle gefüllten Flasche (544,9 Grm.) wurde in einer Platinschale zur Trockne verdampft, der Rückstand bei 180° C. andauernd getrocknet und gewogen. Erhalten 0,7715 Grm. Die geringe Menge des in der Flasche befindlichen Niederschlages nahm man mit etwas Salzsäure auf, fällte mit Ammon und kohlensaurem Ammon, filtrirte ab, glühte und wog. Erhalten 0,0085 Grm., somit im Ganzen 0,7800 Grm., gleich 1,4314 p/m.

Dieser Rückstand zeigte beim schwachen Glühen geringe Schwärzung, herrührend von Spuren organischer Materien. Man behandelte denselben schliesslich mit reiner verdünnter Schwefelsäure, verdampfte, glühte, bis alle zweifach schwefelsauren Alkalien in neutrale verwandelt waren, und bestimmte das Gewicht der neutralen Sulfate und der Oxyde. Erhalten 1,0450 Grm., gleich 1,91778 p/m.

14. *Bestimmung des gelösten Stickgases.*

112 C. C. eben der Quelle entnommenen Wassers wurden, nach Anfügung einer mit Wasser gleichfalls ganz gefüllten Röhre, andauernd gekocht und die Gase in einen mit Kalilauge gefüllten Cylinder geleitet. Nachdem alle Kohlensäure absorbirt war, blieb 1,4 C. C. Stickgas unabsorbirt, bei 10° C. gemessen, gleich 1,39 C. C. bei 0°, gleich 0,00174 Grm., entsprechend 0,015525 p/m.

II. Berechnung der Analyse.

a. Schwefelsaures Kali.

Kali ist vorhanden nach 9.	0,009531	p/m.
bindend Schwefelsäure	0,008092	„
zu schwefelsaurem Kali	0,017623	p/m.

b. Schwefelsaures Natron.

Schwefelsäure ist vorhanden nach 1.	0,012899	p/m.
Davon ist gebunden an Kali nach a.	0,008092	„
Rest	0,004807	p/m.
bindend Natron	0,003725	„
zu schwefelsaurem Natron	0,008532	p/m.

c. Phosphorsaures Natron.

Phosphorsäure ist vorhanden nach 4.	0,000187	p/m.
bindend Natron	0,000162	„
bindend basisches Wasser	0,000023	„
zu neutralem phosphorsaurem Natron (2NaO, HO, PO_5)	0,000372	p/m.

d. Chlornatrium.

Chlor ist vorhanden nach 2.	0,021929	p/m.
bindend Natrium	0,014222	„
zu Chlornatrium	0,036151	p/m.

e. Kohlensaures Natron.

Betrachtet man die Gesammtmenge des vorhandenen Natrons als Chlornatrium, so beträgt sie nach 9.		0,869865	p/m.
Zieht man davon ab das als solches im Wasser wirklich vorhandene Chlornatrium nach d. mit		0,036151	„
so bleibt		0,833714	p/m.
Chlornatrium entsprechend Natron		0,442099	„
Davon ist gebunden an Schwefelsäure nach b.	0,003725		
an Phosphorsäure nach c.	0,000162		
Summa		0,003887	„
Rest		0,438212	p/m.
bindend Kohlensäure		0,310989	„
zu einfach kohlensaurem Natron		0,749201	p/m.

f. Kohlensaures Ammon.

Ammon ist vorhanden nach 12.	0,000481	p/m.
bindend Kohlensäure	0,000407	„
zu einfach kohlensaurem Ammon	0,000888	p/m.

g. Kohlensaurer Baryt.

Baryt ist vorhanden nach 10.	0,000123	p/m.
bindend Kohlensäure	0,000035	„
zu einfach kohlensaurem Baryt	0,000158	p/m.

h. Kohlensaurer Kalk.

Kohlensaurer Kalk ist vorhanden nach 7.	0,340592	p/m.
enthaltend Kohlensäure 0,149860 p/m.		

i. Kohlensaure Magnesia.

Magnesia ist vorhanden nach 8.	0,113455	p/m.
bindend Kohlensäure	0,124800	„
zu einfach kohlensaurer Magnesia	0,238255	p/m.

k. Kohlensaures Eisenoxydul.

Eisenoxydul ist vorhanden nach 11.	0,017237	p/m.
bindend Kohlensäure	0,010534	„
zu einfach kohlensaurem Eisenoxydul	0,027771	p/m.

l. Kohlensaures Manganoxydul.

Manganoxydul ist vorhanden nach 10.	0,002069	p/m.
bindend Kohlensäure	0,001278	„
zu einfach kohlensaurem Manganoxydul	0,003347	p/m.

m. Kieselsäure.

Kieselsäure ist vorhanden nach 5.	0,024741	p/m.

n. Kohlensäure.

Kohlensäure ist zugegen nach 3.		3,982357	p/m.
Davon ist gebunden (zu neutralen Salzen)			
an Natron	0,310989		
„ Ammon	0,000407		
„ Baryt	0,000035		
„ Kalk	0,149860		
„ Magnesia	0,124800		
„ Eisenoxydul	0,010534		
„ Manganoxydul	0,001278		
Summa	0,597903 —	0,597903	„
Rest		3,384454	p/m.

	3,384454 p/m.
Davon ist mit den einfach kohlensauren Salzen zu doppelt kohlensauren verbunden	0,597903 „
Rest: wirklich freie Kohlensäure	2,786551 p/m.

o. Vergleichung des Gesammtrückstandes, den das Wasser beim Abdampfen und Trocknen bei 180° lieferte, mit der Summe der einzelnen Bestandtheile (als Controle).

Totalquantität der fixen Bestandtheile, nach dem Trocknen bei 180° C. siehe 13. 1,431400 „

Die einzelnen Bestandtheile ergeben, unter Berücksichtigung der Veränderungen, welche sie beim Eindampfen und Trocknen erleiden:

Schwefelsaures Kali	0,017623	
Schwefelsaures Natron	0,008532	
Phosphorsaures Natron	0,000372	
Chlornatrium	0,036151	
Kohlensaures Natron	0,749201	
Kohlensaurer Baryt	0,000158	
Kohlensaurer Kalk	0,340592	
Kohlensaure Magnesia	0,238255	
Eisenoxyd	0,019153	
Manganoxyduloxyd	0,002223	
Kieselsäure	0,024741	
	1,437001	— 1,437001 „

Der kleine Ueberschuss erklärt sich leicht aus dem Umstande, dass Kieselsäure mit kohlensaurem Natron zur Trockne verdampft, etwas Kohlensäure austreibt.

Stellt man auf gleiche Weise die Zahl zusammen, welche beim Behandeln des Abdampfungsrückstandes mit Schwefelsäure und Glühen des Rückstandes erhalten wurde (siehe 13.) mit der, welche sich ergiebt, wenn man alle Basen, mit Ausnahme des Eisenoxyduls, als neutrale schwefelsaure Salze berechnet und Eisenoxyd und Kieselsäure hinzuzählt, so erhält man eine weitere Controle der Richtigkeit der Analyse. Während nämlich die in 13. gefundene Zahl 1,91778 beträgt, liefert die Addition 1,926097. Die geringe Differenz erklärt sich wiederum leicht daraus,

dass bei dem heftigen Glühen des mit Schwefelsäure behandelten Gesammtrückstandes, welches erforderlich war, um die zweifach schwefelsauren Alkalien in neutrale zu verwandeln, ein kleiner Theil der an Magnesia gebundenen Schwefelsäure entwich.

III. Zusammenstellung.

Das Geilnauer Wasser enthält:

a. *Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet.*

α. In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile.

	In 1000 Thl.	Im Pfund =7680 Gran.
Schwefelsaures Kali	0,017623	0,135344
„ Natron	0,008532	0,065525
Phosphorsaures Natron	0,000372	0,002856
Chlornatrium	0,036151	0,277639
Kohlensaures Natron	0,749201	5,753863
Kohlensaurer Kalk	0,340592	2,615746
Kohlensaure Magnesia	0,238255	1,829798
Kohlensaurer Baryt	0,000158	0,001213
Kohlensaures Eisenoxydul	0,027771	0,213281
„ Manganoxydul	0,003347	0,025704
Kieselsäure	0,024741	0,190010
Summa der nicht flücht. Bestandth.	1,446743	11,110979
Kohlensaures Ammon	0,000888	0,006819
Kohlensäure, welche mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbunden ist	0,597903	4,591895
Kohlensäure, völlig freie	2,786551	21,400711
Stickgas	0,015525	0,119232
Summa aller Bestandtheile	4,847610	37,229636

β. In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Kohlensaures Lithion	geringe Spur.
Borsaures Natron	deutliche Spur.
Thonerde	sehr geringe Spur.
Salpetersaures Natron	kleine Spur.
Fluorcalcium	sehr geringe Spur.
Kohlensaurer Strontian	sehr geringe Spur.
Organische Materien	geringe Spuren.
Schwefelwasserstoff	deutliche Spur.

b. *Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet.*

α. In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Thl.	Im Pfund = 7680 Gran.
Schwefelsaures Kali	0,017623	0,135344
„ Natron	0,008532	0,065525
Phosphorsaures Natron	0,000372	0,002856
Chlornatrium	0,036151	0,277639
Doppelt kohlensaures Natron	1,060190	8,142259
„ kohlensaurer Kalk	0,490452	3,766671
„ kohlensaure Magnesia	0,363055	2,788262
„ kohlensaurer Baryt	0,000193	0,001482
„ kohlensaures Eisenoxydul	0,038305	0,294182
„ „ Manganoxydul	0,004625	0,035520
Kieselsäure	0,024741	0,190010
Summa d. nicht flüchtigen Bestandth.	2,044239	16,699750
Doppelt kohlensaures Ammon	0,001295	0,009945
Kohlensäure, völlig freie	2,786551	21,400711
Stickgas	0,015525	0,119232
Summa aller Bestandtheile	4,847610	37,229638

β. In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile (siehe a.).

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand:

a. die wirklich freie Kohlensäure:

In 1000 Grm. oder C. C. Wasser 1468,8 C. C.
Im Pfunde gleich 32 Kubikzoll 47,0 Kubikzoll.

b. die sogenannte freie (die freie sammt der mit einfachen Carbonaten zu Bicarbonaten verbundenen) Kohlensäure:

In 1000 Grm. oder C. C. Wasser 1784,0 C. C.
Im Pfunde gleich 32 Kubikzoll 57,0 Kubikzoll.

c. das Stickgas:

In 1000 Grm. oder C. C. Wasser 12,9 C. C.
Im Pfunde gleich 32 Kubikzoll 0,4 Kubikzoll.

IV. Untersuchung der Gase,

welche aus der Geilnauer Quelle mit dem Wasser ausströmen.

Es ist oben schon erwähnt worden, dass aus der Geilnauer Quelle zugleich mit dem Wasser Gase aus-

strömen, auch bereits angeführt, dass am 4. und 6. April 1857 im Durchschnitt 1700 C. C. Gase in der Minute erhalten worden sind.

1284 C. C. dieses Gases bei 10,2° C. hinterliessen mit Kalilauge behandelt 19,6 C. C. bei 20,8° C. und normalem Barometerstand gemessen, gleich 18,9 C. C. bei 10,2° C.

Diese 18,9 C. C. erwiesen sich bei näherer Prüfung als Stickgas, dessen Volumen sich weder durch eine Kali-, noch durch eine Phosphorkugel änderte, und welches, über glühendes Kupferoxyd geleitet, ein Gas lieferte, das in Barytwasser eine nur äusserst geringe Trübung von kohlensaurem Baryt erzeugte.

Berechnet man die Gase auf 1000 Volumina, so erhält man:

Kohlensäure	985,3
Stickgas	14,7
	1000,0

C. Vergleichung der neuen Analyse des Geilnauer Wassers mit früheren.

Die erste chemische Untersuchung des Geilnauer Wassers ist in den Jahren 1792 und 1794 von Dr. Amburger, Obermedicinalrath und Apotheker zu Offenbach ausgeführt worden. Die niedere Stufe der Entwickelung, in welcher sich zu jener Zeit die analytische Chemie befand, macht es unzulässig, die damals erhaltenen Resultate mit den jetzt ermittelten zu vergleichen. Doch wollen wir die Gesammtmenge der Bestandtheile, welche Amburger bei der mit Sorgfalt angestellten Analyse erhielt, in's Auge fassen. Sie beträgt, wenn man das Krystallwasser des kohlensauren Natrons abzieht, 1,4942 p/m.

Die erste vollständige Analyse lieferte Prof. Dr. Gustav Bischof*) 1825. Ueber die Wassermenge des Geilnauer Brunnens sagt derselbe: „die Quelle ist nicht ergiebig, man hat Mühe, in einer Stunde 50 Krüge zu füllen.“

*) Chemische Untersuchung der Mineralwasser zu Geilnau, Fachingen und Selters im Herzogthum Nassau etc. von Dr. Gustav Bischof. Bonn, 1826.

Die zweite Analyse nahm Professor von Liebig 1841*) vor.

Da schon in dem letztgenannten Jahre die Ausflussmenge des Wassers relativ gering war und im Jahre 1850 so sehr sank, dass zur Füllung eines Kruges fast 2 Minuten erforderlich waren, so wurde 1852 ein Bohrversuch angestellt.

Das aus 5,8 Meter Tiefe kommende Wasser wurde von Prof. v. Liebig, jedoch nur in Betreff seines Gehaltes an kohlensaurem Natron, Chlornatrium und kohlensaurem Eisenoxydul, untersucht.

Die neue Quellenfassung, von welcher ich bereits oben gesprochen habe, wurde 1855 begonnen. Sie lieferte 3 Quellenausflüsse, welche aber in Communication standen, so zwar, dass wenn der eine tiefer gelegt wurde, das gesammte Wasser nun dort ausfloss. Da der Gehalt der einzelnen Ausflüsse fast gleich, die Wassermenge jedes einzelnen zu gering, und die bestehende Communication erwiesen war, so wurden die zwei nach Osten liegenden Quellen vereinigt und ihr Abfluss tiefer gelegt, wodurch zugleick der Zweck vollständig erreicht wurde, dass nun das gesammte Mineralwasser wieder *einen* Quellenausfluss hat, der eine reichliche Wassermenge liefert.

Diese Umstände mussten vorausgeschickt werden, um die Vergleichung der nachstehenden Analysen gehörig würdigen zu können.

In dem Keller des Brunnenverwalters, des Herrn Rentmeister Losacker, fanden sich endlich in bester Verwahrung noch 2 trefflich verstopfte und versiegelte Weinflaschen, welche 1833 mit Geilnauer Mineralwasser gefüllt waren. Da Herr Losacker so gefällig war, mir diese Flaschen zu überlassen, so bin ich in der Lage, wenigstens in Betreff der Hauptbestandtheile den Gehalt des Wassers auch für das Jahr 1833 genau angeben zu können.

Die folgende Uebersicht giebt Basen und Säuren ohne Rücksicht auf die Art, wie sie mit einander verbunden sind, weil diese Art der Darstellung zur Vergleichung die geeignetste ist.

*) Analyse des Mineralwassers zu Geilnau, von Justus Liebig. Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLII, p. 88.

1000 Theile Wasser enthalten:

	G. Bischof	Fresenius	Liebig	Liebig	Fresenius
Wasser vom Jahre	1825	1833 [1])	1841	1852 [2])	1857
Chlor	0,02350	—	0,02489	0,02274	0,021929
Schwefelsäure	0,00660	—	0,01446*)	—	0,012899
Phosphorsäure	0,01593	—	—	—	0,000187
Kohlensäure, an fixe Basen gebundene	0,60367	—	0,67300	—	0,597496
Kieselsäure	0,01434	—	0,02340	—	0,024741
Natron	0,50848	0,53985	0,52040	0,445867	0,461217
Kali	—	—	0,00944*)	—	0,009531
Kalk	0,14489	0,20774	0,20200	—	0,190731
Magnesia	0,13844	0,13557	0,12529	—	0,113455
Eisenoxydul	0,01300	0,02020	0,04360	0,018472	0,017238
Manganoxydul	—	—	—	—	0,002069
Baryt	—	—	—	—	0,000123
Summe	1,46885	—	1,63648	—	1,452023
Ab 1 Aeq. O für 1 Aeq. Cl	0,00530	—	0,00561	—	0,004947
Summe der fixen Bestandtheile	1,46355	1,68920	1,63087	—	1,447076
Halb gebundene Kohlensäure	0,60367	—	0,67300	—	0,597903
Freie Kohlensäure	2,49221	—	2,54410	—	2,786551
Kohlens. im Ganzen	3,69955	—	3,89010	—	3,982357
Kohlensaur. Ammon	—	—	—	—	0,000888

Vergleicht man zunächst die Summe der fixen Bestandtheile, welche das Wasser in den verschiedenen Jahren enthielt, so findet man, dass dieselbe von 1792 bis 1825, während welcher Zeit das Wasser im höchsten Ansehen stand, sich gleichblieb. In den späteren Jahren (1833, 1841) stieg die Menge der festen Bestandtheile etwas, jetzt aber, nach der Neufassung, beträgt sie wieder fast genau so

[1]) Ueberlieferte versiegelte Flaschen, 1857 analysirt.

[2]) Wasser, während der Fassung gefüllt.

*) Diese beiden Zahlen sind in der Liebig'schen Abhandlung durch Versetzung eines Kommas auf Seite 95, Zeile 17 von oben, 10 Mal zu gering aufgeführt.

viel, als dies von 1792—1825 der Fall war. Es fällt diese Erscheinung genau mit der Beobachtung zusammen, dass von derselben Zeit an, in der das Wasser an festen Bestandtheilen zunahm, seine absolute Menge abnahm. Hätte bei der Neufassung nur das Ziel vor Augen geschwebt, eine geringe Menge eines etwas concentrirteren Wassers zu erhalten, so hätte sich derselbe durch Ausschliessung der etwas schwächeren Quellen leicht erreichen lassen; da es aber Aufgabe war, das Wasser nach Qualität und Quantität *so* wieder zu erhalten, wie es in der Zeit gewesen war, in welcher sich sein Ruf begründete, so durfte dies nicht geschehen, und der Erfolg hat gezeigt, dass das erstrebte Ziel vollkommen erreicht worden ist.

Anders verhält es sich mit der Menge der freien Kohlensäure, an der gegenwärtig das Wasser reicher ist, als es je zuvor war.

Merkwürdig übereinstimmend ist das Verhältniss der Basen unter einander geblieben, wenn man von der Bischof'schen Analyse absieht, die aus einer Zeit stammt, in welcher die Trennung des Kalks von der Magnesia, des Kalis vom Natron etc. nach weniger genauen Methoden ausgeführt wurde, als dies gegenwärtig der Fall ist.

Setzt man die Menge des Natrons gleich 100, so erhält man folgende leicht überschaubare Verhältnisse:

	NaO	:	KO	:	CaO	:	MgO	:	FeO
1833	100	:	?	:	38,5	:	25	:	3,7
1841	100	:	1,8	:	38,8	:	24	:	7,7
1857	100	:	2,0	:	41,0	:	24	:	3,7

Auffallend ist hierbei nur die hohe Zahl für Eisenoxydul im Jahre 1841, während doch 1833 und 1857 das Verhältniss zwischen den übrigen Basen und Eisenoxydul sowohl, wie auch die absoluten Mengen des letzteren ganz oder fast ganz übereinstimmen.

Ich habe daher die in der Liebig'schen Abhandlung genau angegebene Methode, welche damals zum Behufe der Bestimmung des Eisens in Mineralwässern allgemein angewandt wurde, und die darin besteht, dass man das

Wasser mit Salzsäure und Salpetersäure längere Zeit kocht, die Flüssigkeit schliesslich durch Ammon *einmal* fällt, den Niederschlag auswäscht, trocknet und wägt, einer sorgfältigen Prüfung unterworfen und dabei gefunden, dass diese Methode nicht geeignet ist, genaue Resultate zu liefern, indem sich — ganz abgesehen davon, dass sich dem Eisenoxydhydrat sehr leicht kohlensaurer Kalk beimengt — jedenfalls ein grosser Theil der Kieselsäure mit dem Eisenoxyde niederschlagen und dessen Gewicht vergrössern muss.

Es kann aus dieser Ursache mit Recht bezweifelt werden, dass der Eisengehalt des Geilnauer Wassers 1841 wirklich so auffallend höher gewesen ist, als dies nach der Analyse zu sein scheint.

Unter Berücksichtigung aller dieser Verhältnisse kann daher mit gutem Grunde ausgesprochen werden, dass die Geilnauer Quelle nach der Neufassung bei reichlicher Quantität ein Wasser liefert, dessen Qualität sich im Hinblick auf fixe Bestandtheile nicht oder fast nicht unterscheidet von dem, welches die Quelle zur Zeit ihrer höchsten Blüthe, also etwa bis zum Jahre 1830, lieferte, während es an freier Kohlensäure gegenwärtig reicher ist, als es — nach den vorliegenden Analysen — je zuvor war.

D. Veränderung des Wassers bei Luftzutritt.

Es ist schon oben erwähnt worden, dass das Geilnauer Wasser, wenn es in Gefässen aufbewahrt wird, welche ein wenig Luft enthalten, anfangs weisslich getrübt wird, indem sich phosphorsaures und kieselsaures Eisenoxyd ausscheiden, bald aber einen ziemlich starken ocherfarbenen Niederschlag absetzt. An dieser Erscheinung ist schlechterdings nicht das Entweichen von Kohlensäure, sondern einzig und allein der Einfluss des Sauerstoffs der Luft Schuld, welcher das Eisenoxydul in Oxyd verwandelt. Ich habe diese Sache in meiner Abhandlung über die Schwalbacher Mineralwässer ausführlicher besprochen, verfehle aber auch hier nicht, es nochmals auszusprechen, dass diese Veränderlichkeit des Geilnauer Wassers bei Luftzutritt nicht etwa eine üble Eigenschaft desselben ist, sondern

eine aus seiner Zusammensetzung sich nothwendig ergebende, welche es demgemäss mit allen doppelt kohlensaures Eisenoxydul enthaltenden Mineralwässern theilt.

Zur vollständigen Ueberführung der in 1000 Grm. Wasser gelösten 0,017238 Grm. Eisenoxydul sind erforderlich 0,001915 Grm. Sauerstoff, oder 0,008400 Grm. gleich 6,5 C. C. atmosphärische Luft, somit für den Inhalt eines gewöhnlichen Mineralwasserkruges, welcher etwa 1200 C. C. fasst, 0,01008 Grm., gleich 7,8 C. C. (oder nicht ganz $^1/_3$ Nass. Kubikzoll) Luft. Es kann daher ganz und gar nicht befremden, dass in dem nach gewöhnlicher und bisher in Geilnau üblicher Art gefüllten Wasser, und wenn auch die Füllung noch so sorgfältig geschah, und Krug und Stopfen vollkommen fehlerfrei waren, doch schon nach etwa 8 Tagen kein Eisenoxydul mehr in Lösung war, sondern statt dessen sich ein ocherfarbiger Niederschlag im Wasser befand.

E. Versuche, betreffend die Methode, das Wasser der Geilnauer Quelle so zu füllen, dass es sich beim Aufbewahren und Verschicken unverändert erhält.

Da die gewöhnliche Füllungsmethode somit ganz unbefriedigende Resultate lieferte, so begann ich schon im Jahre 1856, noch bevor die Fassung der Quelle ganz beendigt war, Versuche, welche die Vervollkommnung der Füllungsweise zum Zwecke hatten. Ich überzeugte mich damals, dass es nicht genügt, den oberen wasserleeren Theil der Krüge mit Kohlensäure zu füllen, sondern dass es zur Erzielung eines wirklich guten Resultates erforderlich ist, ganz dasselbe Verfahren einzuhalten, welches auf meinen Antrag in Schwalbach eingeführt ist, und welches ich in der die Schwalbacher Quelle betreffenden Abhandlung genau beschrieben und motivirt habe. Es besteht bekanntlich darin, dass der Krug erst mit dem kohlensauren Gas der Quelle, dann mit Wasser gefüllt wird, dass man sodann einen kurzen Holzkegel in den Krug stösst, um ein wenig Wasser aus demselben zu entfernen, dass man in diesem wasserleeren Raum die atmosphärische Luft durch Kohlensäure verdrängt und schliesslich einen zuvor

ausgesuchten Stopfen rasch aufsetzt und mit dem Hammer eintreibt.

Diese Methode der Füllung wird bei der Geilnauer Quelle seit dem 5. April d. J. bei allem zum Versenden bestimmten Wasser eingehalten und in folgender Weise ausgeführt.

Die geprüften, aussen und innen reinen Krüge werden durch Einstellen in das Quellenbassin (siehe oben) mit Mineralwasser gefüllt, dann, während der Auslaufhahn geschlossen ist, über das dreieckige Rohr eines die Ausflussöffnung im Bassin bedeckenden Blechtrichters aufgestülpt. Da jetzt Gas und Wasser gezwungen sind, im Bassin auszutreten, so füllt sich der Krug rasch mit dem der Quelle entströmenden kohlensauren Gase. Sobald er damit erfüllt ist, wird er unter den mittlerweile aufgedrehten oberen Hahn gebracht, aus dem das Wasser in raschem Strahle in den Krug fliesst, die darin enthaltene Kohlensäure verdrängend. Das letzte Auffüllen des wasserleeren Raumes im Krug geschieht mit Hülfe eines zweckmässig construirten Kohlensäuregenerators, der beim Oeffnen seines Hahnes einen raschen Strom reinen kohlensauren Gases liefert. Am 5. und 7. April liessen sich auf diese Art in der Stunde etwa 36 ganze Krüge füllen.

Die nach der neuen Methode gefüllten Krüge enthalten ein Wasser, welches gasreich und klar ist und in welchem 75 bis 100 p. C. des ursprünglich vorhandenen doppelt kohlensauren Eisenoxyduls in Lösung sind, auch wenn sie ein halbes oder ganzes Jahr oder auch noch länger gelegen haben, vorausgesetzt, dass der Stopfen und der Krug luftdicht schliessen.

Der eigenthümliche Charakter des Geilnauer Wassers ist dadurch bedingt, dass es bei ausserordentlichem Reichthum an freier Kohlensäure einen mittleren Gehalt an doppelt kohlensaurem Natron und doppelt kohlensaurem Eisenoxydul und relativ wenig Kochsalz enthält, — und

es lässt sich mit Recht voraussetzen und erwarten, dass das neugefasste und nach bewährter Methode gefüllte Wasser seinen alten, wohlverdienten Ruf bald wieder erlangen wird.

II.

Ueber künstliche Bildung einiger Mineralien.

Von

R. Hermann.

In einer kürzlich erschienenen Brochüre des Grafen Ginanni: „*Osservazioni geognostiche sul coloramento di alcune pietra e sulla formazione di un agata che si trova nel museo Ginanni di Ravenna*“ finden sich folgende Angaben:

1) Ein ursprünglich milchweisser Quarz aus Tyrol färbte sich, während er in der Sammlung des Grafen Ginanni verwahrt wurde, von selbst lasurblau.

2) Auf derselben Stufe bildete sich eine Gruppe von silberweissen Krystallen.

3) Ein Gerölle aus dem Flusse Luso, welches theilweis aus braunem Jaspis und theilweis aus Agat bestand, veränderte sich, während es in jener Sammlung aufbewahrt wurde, auf die Weise, dass das Volumen des Agats zunahm und das des Jaspises sich so verminderte, dass es den Anschein hatte, als würde der Jaspis nach und nach ganz von dem Agate verdrängt werden.

Aus diesen Thatsachen zieht der Graf Ginanni den Schluss, dass die Steine *belebt* wären, weil sie, auch nach ihrer Entfernung von ihrer ursprünglichen Lagerstätte, eine noch fortdauernde innere Bewegung zeigten.

Wenn nun auch von einem Leben der Mineralien nicht wohl die Rede sein kann, so lassen sich doch Molekular-Bewegungen, deren Resultat eine Formänderung anscheinend starrer Massen ist, nicht selten beobachten.

Ich selbst habe in dieser Beziehung nachstehende Beobachtungen gemacht.

1. *Bildung von Skolezit.*

Zwischen den bekannten Basaltsäulen von Stolpen in Sachsen fand ich eine weisse plastische Masse, die keine Spur von Krystallisation zeigte. Ich legte diese Substanz in eine Schachtel, um sie gelegentlich näher untersuchen zu können. Als ich nach längerer Zeit diese Schachtel öffnete, war ich sehr erstaunt, keine amorphe Masse mehr zu finden, sondern ein Haufwerk von weissen, nadelförmigen Krystallen, die ganz das Ansehen des Skolezit hatten.

2. *Bildung von krystallisirter Trona auf trocknem Wege.*

Eine grössere Menge doppelt kohlensaures Natron wurde in einem eisernen Kessel stark erhitzt und dadurch das Wasser und ein Theil der Kohlensäure ausgetrieben. Hierauf wurde die ganz formlose Masse leicht bedeckt in einen Keller gestellt. Nach einiger Zeit war die Masse, nachdem sie wieder Wasser aus der Luft angezogen hatte, durch und durch krystallinisch geworden und zeigte, besonders in Höhlungen, eine grosse Menge schöner Krystalle von anderthalb-kohlensaurem Natron.

3. *Krystallisiren von Quarz.*

In meiner Sammlung verwahre ich ein handgrosses Stück Quarz von der Grube Juliane, vom Schulenberge im Harze. Dieses Stück zeigte auf seiner Oberfläche schöne Zeichnungen, die dadurch entstanden waren, dass, aus vielen abwechselnden Schichten von klarem und trübem, milchweissen Quarze zusammengesetzte Krystalle, senkrecht auf ihrer Axe durchbrochen waren. Es entstand dadurch ein sogenannter Ruinen-Quarz. Jene Bruchflächen waren ursprünglich glatt. Als ich aber nach einigen Jahren dieses Quarzstück wieder näher betrachtete, so zeigte es sich, dass sich jene Bruchflächen in Krystall-Flächen umgewandelt hatten. Letztere traten nach und nach immer deutlicher hervor und haben jetzt, nach Verlauf von

sieben Jahren, bereits eine solche Entwickelung erreicht, dass die ehemals glatten Bruchflächen nunmehr von einer grossen Anzahl stark glänzender Krystallflächen bedeckt sind und dadurch ein ganz drusiges Ansehen erlangt haben. Dieses allmähliche Hervorwachsen von Quarz-Krystallen ist also erfolgt, während das Mineral, entfernt von seiner ursprünglichen Bildungsstätte, in einem Kasten meiner Sammlung lag.

Dieses Phänomen ist offenbar ein Seitenstück zu der von dem Grafen Ginanni beobachteten Umbildung von Jaspis in Agat. Es geht daraus hervor, dass die Molecüle der Kieselerde unter gewissen, bisher noch nicht deutlich erkannten Bedingungen aus dem starren Zustande heraustreten und in Bewegungen gerathen können, deren Wirkungen in kleinen Zeiträumen allerdings kaum merkbar sind, die aber in grossen Zeiträumen Agglomerate und Krystalle von Quarz hervorbringen können.

Es wäre dies zugleich die einfachste Erklärung der Entstehung vieler, sonst so räthselhafter Quarz-Gebilde, die einen so häufigen Gemengtheil der Gebirgs-Gesteine ausmachen und die bisher den schwierigsten Theil der Theorie der Entstehung vieler Fels-Gesteine bildeten.

4. *Künstliche Bildung vom Bimstein und einer dem Obsidiane ähnlichen Substanz.*

Eine grössere Menge einer Lösung von kieselsaurem Natron wurde durch Kohlensäure zerlegt; das dabei ausgeschiedene Hydrat der Kieselsäure auf leinenen Filtrirsäcken gesammelt und, ohne zuvor ausgewaschen zu werden, und daher noch mit einer concentrirten Natronlauge imprägnirt, ausgepresst. Die ausgepressten Stücke wurden in einen Korb gelegt und im Keller verwahrt. Als mir nach Verlauf einiger Jahre diese ausgepresste Kieselerde wieder unter die Hände kam, war ich sehr verwundert, statt einer lockeren Erde Steine zu finden, die die grösste Aehnlichkeit mit Obsidian hatten. Die Molecüle der Kieselerde waren nämlich förmlich zusammengeflossen und bildeten nun harte, stark durchscheinende Stücke mit glattem, glasartigen Bruche. Auch beim Erhitzen verhielten

sich diese Stücke ganz anders wie künstlich erzeugtes Kieselsäurehydrat. Letzteres hinterlässt nämlich nach dem Erhitzen pulverförmige Kieselerde. Jene steinartige Masse dagegen schwoll beim Erhitzen, ganz ähnlich wie viele Obsidiane, stark auf, und bildete poröse, schwammartige Stücke, die sich in jeder Beziehung wie Bimstein verhielten.

Aus vorstehenden Beobachtungen geht als Hauptresultat hervor, dass es eine besondere, bisher nicht hinreichend gewürdigte Art von Molecular-Bewegungen und Krystall-Bildung giebt, die man als *Crystallisatio fixa* oder Krystallisation fester Massen bezeichnen könnte. Ausser obigen Beispielen gehört hierher noch der so häufig beobachtete Uebergang von Eisen mit hackigem Bruch in solches mit krystallinischem Bruche; das Krystallinischwerden des Caramels u. s. w.

Wir hätten daher folgende Arten von Krystallisation: 1) Krystallisation aus Dämpfen oder Sublimation; 2) Krystallisation geschmolzener Körper beim Erkalten; 3) Krystallisation aus Lösungen und 4) *Crystallisatio fixa* oder den Uebergang amorpher fester Körper in den krystallisirten Zustand.

III.

Ueber die Fuchs'sche Eisenprobe.

Von

Dr. **Julius Löwe.**

In dem LXX. Bde. Heft 3. dieses Journals theilte Hr. Dr. Ed. Ebermayer aus Nürnberg kürzlich eine Reihe von Resultaten mit, welche er bei der Ausführung der Fuchs'schen Eisenprobe erhielt. Für so nothwendig ich es auch halte, dass jeder Analytiker vor Anwendung einer analytischen Methode zu diesem oder jenem speciellen

Zwecke sich zuvor durch eigne Vorversuche von deren Genauigkeit überzeugt und sich so erst die nöthige Uebung und Erfahrung verschafft, welche die Ausführung irgend einer Methode erfordert, bevor man mit Sicherheit über den Werth oder Unwerth dieser richtet, so kann ich leider in diesem Falle den Versuchen des Hrn. Dr. Ebermayer nicht das Wort reden, indem aus seiner ganzen Mittheilung zur Genüge hervorgeht, dass er bei seinen angestellten Prüfungen die Bedingungen nicht im Auge hielt, an deren getreue Erfüllung sich allein hier ein erwünschter Erfolg knüpft. In der Versuchsreihe I. erwähnte Herr Dr. Ebermayer nicht, dass er die in Salzsäure gelöste Eisenprobe mit chlorsaurem Kali oxydirte (weshalb das Resultat wahrscheinlich zu niedrig ausfiel), um sich auf diese Art die Sicherheit zu verschaffen, dass alles Eisen als Oxyd resp. Chlorid vor dem Eintragen des metallischen Kupferstreifens in Lösung vorhanden war. In der Versuchsreihe II. *reducirte* Herr Dr. Ebermayer die Lösung sogar mit *metallischem Zink*, obschon die Methode verlangt: dass alles Eisen in Form von Oxyd resp. Chlorid vorhanden ist. Was somit diese Reaction bezwecken sollte, ist mir nicht verständlich, da diese doch erst durch das einzuführende metallische Kupferblech geschehen soll*). Es ist kein günstiger Erfolg zu hoffen, sobald man die erst theilweise reducirte Eisenlösung nur auf die kürzeste Zeit hat mit der Luft in Berührung gebracht oder sobald man sie aus dem Kochen kommen liess, wie dieses bei den erwähnten Versuchen des Herrn Dr. Ebermayer geschah, nach denen das zu früh gewogene Kupferblech, welches seinen bestimmten Gewichtsverlust noch *nicht* erlitten, wieder in die noch nicht völlig reducirte und durch Abgiessen aus dem Kochen gekommene Eisenflüssigkeit zurückgebracht wurde. Den Zu-

*) Hier scheint ein Missverständniss obzuwalten. Das Reduciren mittelst Zink hatte augenscheinlich keinen andern Zweck, als zu beobachten, ob auch dann noch, wenn gar kein Eisenoxyd vorhanden war, das Kupfer einen Gewichtsverlust erleide, da es in den frühern Versuchen oft einen viel grössern erlitten hatte, als der Menge des anwesenden Eisenoxyds entsprach. D. Red.

tritt der Luft zu einer Flüssigkeit zu vermeiden, welche wie diese so grosse Neigung hat, sich zu oxydiren, ist auf diese Weise ganz unmöglich. Ich will hier eine Reihe theils eigner, theils von zwei Schülern meines Laboratoriums zur Uebung ausgeführter Versuche ebenfalls mittheilen, welche vielleicht berechtigt sind, ein Urtheil über die Genauigkeit dieser guten Methode abzugeben. Nach diesen vorausgegangenen Angaben will ich das Verfahren mit kleinen Abänderungen genau beschreiben, nach dem von jedem Andern gleiche Resultate wie die meinigen zu erzielen sind.

I. Versuchsreihe.

Zu den Proben wurde hier als Ausgangspunkt das von Mohr zur Titrirung der Chamäleonlösung angegebene vortreffliche Eisenoxyduldoppelsalz $= NH_4O, SO_3, FeO, SO_3 + 6HO$ angewandt. Es wurde zur Prüfung und Oxydation mittelst chlorsaurem Kali

	I.	II.	III.	IV.	V.
Genommen =	1,3642 Grm.	1,2234	2,2832	3,195	1,834
Gefunden =	14,165 p. C. Eisen	14,210	14,283	13,812	13,964

Das Salz verlangt nach der Berechnung einen Procentgehalt an metallischem Eisen:

$$= 14{,}286.$$

II. Versuchsreihe.

Hierzu wurde das dem vorstehenden Ammoniaksalze entsprechende Kalidoppelsalz von der Zusammensetzung $= KaO, SO_3 + FeO, SO_3 + 6HO$ genommen.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Angewendt wurde =	3,7162	3,646	4,436	2,733	4,500
Gefunden p. C. Fe =	12,500	12,186	12,524	12,300	12,723

Dieses Salz verlangt nach der atomistischen Zusammensetzung einen Procentgehalt an metallischem Eisen:

$$= 12{,}896 \text{ p. C.}$$

III. Versuchsreihe.

Zu dieser Bestimmung wurde frisch umkrystallisirter oxydfreier Eisenvitriol angewandt. Es wurde zu den einzelnen Proben:

	I.	II.	III.	
Genommen =	2,5268	2,4424	3,020	
Gefunden =	20,123	20,098	20,067	p. C. metallisches Eisen

Nach der Formel = $FeO, SO_3 + 7$ aq enthält der Eisenvitriol metallisches Eisen:

= 20,143 p. C.

IV. Versuchsreihe.

Zur weiteren Prüfung über die Genauigkeit der Methode wurde zu den folgenden Versuchen frisch bereitetes chemisch reines geglühtes Eisenoxyd angewendet. Es wurde:

	I.	II.	III.	IV.
Genommen =	0,9082	1,3848	2,500	3,200
Gefunden =	0,9064	1,3792	2,4890	3,188
p. C. =	99,7	99,6	99,6	99,6

V. Versuchsreihe.

Um die Methode nun auch für einen praktischen Fall zu prüfen, habe ich Proben von einem Eisenstein genommen, von welchem ich eine grössere Quantität gepulvert besitze, und welchen ich gewöhnlich den Laboranten meines Laboratoriums zu Versuchen der Eisentitrirung zur Uebung gebe. Derselbe enthielt nach der Titrirmethode im Mittel = 44,52 p. C. metallisches Eisen.

Es wurde zu der Fuchs'schen Methode:

	I.	II.	III.	IV.	
Genommen =	0,4265	0,276	1,072	0,1445	
Gefunden =	44,380	44,203	44,303	44,014	p. C. Eisen

Nach Darlegung vorstehender Resultate glaube ich, ist die Frage entschieden, ob diese Methode zu einer genauen Eisenprobe vollständig genügt, denn für die Praxis wird selten eine solche Genauigkeit verlangt, wie selbige nach diesen Versuchen sich ergeben. Wir sind im Besitze vieler analytischer Methoden, welche in ihren Resultaten selbst genannter nachstehen, und dennoch Anwendung finden. Bei der nun folgenden Beschreibung der Ausführung der Methode wende ich den Fall zur Ermittlung des Eisengehaltes der Eisensteine an, weil hieraus die Prüfungen von reinem Eisen oder dessen Verbindungen von

selbst verständlich sein werden. Zu obigen Versuchen sind absichtlich bald grössere, bald kleinere Mengen genommen worden, um die Methode auch nach dieser Richtung zu prüfen.

Ausführung der Methode.

Das fein gepulverte, getrocknete oder geglühte und abgewogene Eisenerz schüttet man in ein Kölbchen mit *langem* Halse, welches einen Rauminhalt von **450—500** C. C. hat. Je nach dem äussern Ansehen, dem Gewichte u. s. w. des zu prüfenden Eisensteines kann man die zur Analyse anzuwendende Gewichtsmenge bald kleiner, bald grösser nehmen, die Uebung in dieser Beziehung trifft leicht die Entscheidung. Von besseren Sorten nehme ich 1—1,5 Grm., von schlechtern 2—3 Grm. Man übergiesst die genommene Probe mit starker Salzsäure und spült mit dieser die vielleicht an dem Halse des Kölbchens beim Einschütten hängen gebliebenen Theilchen herunter. Auf dem Sandbade oder Drahtnetze erhitzt man nun mittelst der Spiritus- oder Gaslampe den Inhalt des Kölbchens bis nahe zum Siedepunkt der Säure und trägt darauf in kleinen Antheilen reines chlorsaures Kali ein, bis keine Farbenveränderung der Flüssigkeit mehr eintritt und sie deutlich nach Chlor riecht. Bei Ausführung dieser Operation giebt man dem Kölbchen eine schiefe Lage, damit die durch das Aufschäumen der Flüssigkeit emporgerissenen Theilchen desselben an den Bauch und nicht an den Hals des Gefässes spritzen. Körnchen von chlorsaurem Kali, welche an dem Halse des Kölbchens haften, spült man mit etwas Salzsäure ab. Mit kleiner Flamme erwärmt man die Lösung nun so lange, bis kein Geruch nach Chlorgas mehr zu bemerken ist und die Probe sich, bis auf einen weissen Rückstand von Kieselsäure, vollständig gelöst hat (durch Salzsäure nicht zersetzbare Eisensteine müssen natürlich erst durch Aufschliessung in den durch Säuren zersetzbaren Zustand übergeführt werden). Man verdünnt darauf die saure Lösung mit destillirtem Wasser, so dass das Kölbchen bis nahe zur Hälfte damit gefüllt ist und schliesst letzteres mit einem gut passenden fehlerfreien Korke,

durch dessen Mitte eine 10 Zoll lange, oben und unten offene, nicht zu enge Glasröhre fest eingesteckt ist. Man giebt dem Kölbchen eine schiefe Lage und erhitzt es so lange, dass dessen Flüssigkeit *mindestens* $^1/_4$ Stunde lang in nicht zu heftigem Kochen gewesen ist, um so Gewissheit zu erlangen, dass jede Spur von Chlorgas oder Luft, die in dem nachgefüllten Wasser, wie in dem Raume des halbgefüllten Kölbchens enthalten war, vollständig durch die entweichenden Wasserdämpfe ausgetrieben ist. Um zu verhüten, dass die Eisenauflösung mit dem Korke des Kölbchens in Berührung kommt, wählt man ein Kölbchen mit langem Halse und giebt ihm während des Kochens der Lösung eine schiefe Stellung, damit die aufspritzenden Theilchen der Flüssigkeit an dessen Bauch und nicht in den Hals spritzen. Während die Lösung *kocht*, öffnet man den Kork des Kölbchens nach genannter abgelaufener Zeit und senkt einen Streifen blanken reinen Kupferblechs, welcher an einem dünnen Platindraht befestigt ist, in die Lösung langsam ein. Mit dem zum Verschlusse dienenden Korke hängt man ihn erst im Halse des Kölbchens auf, damit er sich vorwärmt, weil sonst leicht die Flüssigkeit emporspritzt. Dann erst öffnet man den Kork wieder und lässt den Streifen von metallischem Kupfer bis auf den Boden des Kölbchens horizontal nieder, so dass ihn die ganze Flüssigkeit bedeckt, dreht den Kork fest ein, stellt das Kölbchen wieder schief und trägt Sorge, dass die das Kupferblech überlagernde Eisenlösung *nie* bei dieser Manipulation aus dem Sieden kommt. Das Kochen muss langsam und nicht zu heftig sein; kommt die Flüssigkeit nur kurze Zeit aus dem Sieden und wehren die entweichenden Wasserdämpfe der Luft nicht mehr den Zutritt zu der schon theilweise reducirten Eisenlösung, so oxydirt sich dieselbe ungemein schnell und die Bestimmung fällt, je nach der Dauer des Luftzutrittes, um eine grössere oder kleinere Zahl zu hoch aus. Zu obigen Analysen wog der zur Reduction dienende Kupferstreifen 5 — 6 Grm. Ich nehme dazu galvanisch ausgefälltes Kupferblech und schneide es so zu, dass es als schmaler Streifen gerade in den Hals des *Kölbchens* passt und seine Länge den

Durchmesser des Bodens vom Gefässe hat. Mit Sandpapier wird es ganz blank gescheuert und dann erst gewogen und mit dem Platindrahte verbunden. Dieses galvanisch ausgefällte Kupfer ist durch Einführung der Galvanoplastik leicht in der hiezu nöthigen Menge zu bekommen; es hat den grossen Vortheil, dass es unter der sauren Lösung, selbst wenn das Kochen beendigt und die Eisenflüssigkeit vollständig reducirt ist, seine schöne hellrothe Farbe behält. Der anfängliche Glanz, welchen der Kupferstreifen durch das Scheuern erhielt, weicht einem matten Aeussern, ohne dass hier der schwarze matte Ueberzug je bemerkt wurde, welcher sich bei gegossenem Kupfer mir stets zeigte. Gerade diese Eigenschaft macht das galvanische Kupfer für diese Methode besonders schätzbar, indem, wie sich später ergeben wird, sich der nach der Operation des Kochens aus der Lösung genommene und abgewaschene Kupferstreifen zwischen Fliesspapier ohne besondere Sorgfalt abtrocknen lässt. Zwei solche für mehrere Reductionen gedient habende Kupferbleche zeigten, nur leicht in Fliesspapier eingeschlagen, nach 24 Stunden nicht die geringste Gewichtszunahme.

Die Erklärung, welche Herr Dr. Ebermayer von dem schwarzen Ueberzuge giebt, den er für Kupferoxyd hält, stimmt nicht mit dieser Thatsache; aus Kupferoxyd kann er auch nicht bestehen, denn wie sollte Kupferoxyd auf dem Kupferstreifen entstehen und in der freie Salzsäure haltenden Lösung unzersetzt und ungelöst bleiben.

Als ich mir galvanisch ausgefälltes Kupfer umschmolz und den erhaltenen Kupferregulus zu dünnem Blech auswalzen liess, bekamen die zu den Versuchen dienenden Streifen auf ihrer Oberfläche wieder den bekannten schwarzen Anflug; also scheint die Bildung des letzteren an eine grössere Dichtigkeit des metallischen Kupfers geknüpft zu sein*). Die im steten Kochen mit dem metallischen Kupferblech in Contact befindliche Eisenlösung ist

---

*) Sollte nicht vielmehr dieser Anflug auf Rechnung einer Verunreinignng des Kupfers durch Blei oder ein anderes in Salzsäure *nicht lösliches* Metall kommen? D. Red.

vollständig reducirt und der Process somit als beendet zu betrachten, sobald sie *ganz* farblos oder wenigstens so unbedeutend grünlich gefärbt ist, dass eine Bestimmung ihres Farbetones unsicher wird. Bei 2 Grm. zur Bestimmung genommenen reinen Eisenoxydes war die Auflösung nach *zweistündigem* unausgesetzten Kochen vollständig entfärbt und der gefundene Kupferverlust dem Eisengehalte proportional. Alle oben zur Analyse in Angriff genommenen Gewichtsquantitäten gaben farblose oder nur *sehr* schwach grünlich gefärbte Auflösungen. Ein anhaltendes Kochen von 3—4 Stunden ist ohne *allen* nachtheiligen Einfluss auf die Richtigkeit des Resultates, wie ich dieses nach Versuchen gefunden, so dass also ein Ueberschreiten der angenommenen Zeit der Sicherheit wegen immer geschehen kann. Ist also dieser Punkt eingetreten, so öffnet man den Kork, hebt aus der noch immer kochenden Lösung den Kupferstreifen mittelst des Platindrahtes schnell heraus und senkt ihn in ein mit destillirtem Wasser gefülltes Becherglas, spült ihn mit der Spritzflasche darauf nochmals ab und trocknet ihn vollständig zwischen zusammengelegtem Fliesspapier. Vom Platindrahte abgelöst kann er nun gewogen werden. Dieses Aufhängen des Kupferstreifens hat einmal den Vortheil, dass man ihn durch diese Vorrichtung schnell und leicht aus der Flüssigkeit heben kann, und er durch die während des Kochens vom Boden aufsteigenden Dampfblasen nicht immer emporgestossen wird, durch welche anhaltende Bewegung leicht kleine Theile vom Kupfer, welches ja etwas spröde ist, abspringen, wodurch das Resultat etwas zu hoch ausfällt; denn als ich diese genannte Vorsicht noch nicht getroffen und die Kupferstreifen, wie bis jetzt üblich, nur in die Flüssigkeit legte, was mit viel grösserer Vorsicht, um einen Verlust durch Heraussprützen der Lösung zu vermeiden, als dort geschehen muss, konnte ich öfters bemerken, dass ganz fein zertheilte rothe Kupferflitterchen in der reducirten Flüssigkeit suspendirt waren, welche der Lösung dadurch einen deutlich röthlichen Stich ertheilten. Die ihres Kupferblechs beraubte noch kochende Eisen-Kupferoxydullösung giebt mit Rhodankalium einen rein

weissen Niederschlag von Kupferrhodanür, ist sie jedoch nur ganz kurze Zeit aus dem Sieden gekommen, so erscheint der Niederschlag erst röthlich gefärbt, was man besonders deutlich wahrnimmt, wenn der einfallende Tropfen der Rhodankaliumlösung die Wandungen des Kölbchens berührt. Aus diesem mag zur Genüge hervorgehen, wie sehr man Sorge tragen muss, während der Ausführung dieser Methode die mit dem Kupferstreifen in Contact befindliche Eisenlösung nie aus dem Kochen kommen zu lassen. Die Fuchs'sche Eisenprobe ist in neuester Zeit etwas in Misscredit gekommen, denn man war bemüht, von einzelnen Seiten gegen dieselbe als Kläger aufzutreten. In den vorstehend dargelegten analytischen Resultaten hoffe ich hinlänglich bewiesen zu haben, dass alle die gegen dieselben ausgesprochenen Beschuldigungen grundlos sind. Welche Abänderungen bei ihrer Anwendung man zu treffen, sobald Arseniksäure in der zu prüfenden Verbindung vorhanden, dies darf ich als längst bekannt voraussetzen.

IV.

Ueber die Bestimmung des Eisens nach Fuchs auf heissem und auf kaltem Wege.

Von

Chr. R. König,

Assistent am I. Univ.-Laboratorio und Lehrer an der Realschule zu Leipzig.

Bei Ausführung der Fuchs'schen Eisenprobe durch Studirende im Laboratorio des Herrn Prof. Erdmann wurden einigemale ungenügende Resultate erhalten, was mich veranlasste, schon vor einigen Jahren nach der Ursache dieser Fehler zu suchen.

Mehrere damals ausgeführte Versuche zeigten mir, dass diese Methode vorzügliche Resultate liefert, wenn nur bei ihrer Ausführung alle Bedingungen erfüllt werden, welche Fuchs bei ihrer ersten Veröffentlichung so genau und bestimmt angegeben hat. Ich möchte fast sagen, es hat sich dies voraussehen lassen, da Fuchs als ein gewissenhafter und ausgezeichneter Analytiker, im strengsten Sinne des Wortes, seine theoretisch vollkommen richtige Probe vor ihrer Veröffentlichung umfassend geprüft und für gut befunden hat, wie dies die zahlreichen Belege in seiner Originalmittheilung (s. dies. Journ. Bd. XVII, p. 160) beweisen.

Jedoch habe ich mich schon damals davon überzeugt, dass die strenge Erfüllung dieser Bedingungen, wenn auch nicht gerade schwierig ist, doch genaue Beachtung einiger mehr unwesentlich scheinender Umstände erfordert und dass diese namentlich die beiden folgenden sind.

1) Die reducirte Flüssigkeit besitzt eine ausserordentliche Oxydabilität und es verursacht diese Eigenschaft schon sehr merkliche Fehler, wenn die Flüssigkeit auch nur kurze Zeit im Kochen unterbrochen wird oder durch Oeffnen des Gefässes, während des Versuchs, mit der Luft in Berührung kommt. Aus dem Grunde halte ich ein zeitweiliges Nachgiessen von Flüssigkeit für sehr nachtheilig, finde es aber zweckmässig, gleich zu Anfang des Versuchs so viel Flüssigkeit zu nehmen, dass bei guter Kühlung durch ein aufgesetztes längeres Kugelrohr das Kupfer stets von der Flüssigkeit bedeckt bleibt. Nur ist dabei zu berücksichtigen, dass in concentrirten Lösungen die Reduction natürlich viel kürzere Zeit erfordert.

2) Ist der Versuch erst dann zu beendigen, wenn die Flüssigkeit, im Falle sie nur Eisen und Kupfer enthält, *völlig farblos* geworden ist; bei Gegenwart anderer Körper, welche gefärbte Lösungen geben, ist das Ende des Versuchs an der Unveränderlichkeit in der Farbe der längere Zeit gekochten Flüssigkeit sicher zu erkennen. Eine reine Eisenoxydlösung, welche schon so weit reducirt ist, dass sie nur noch eine ganz schwache grünliche Farbe zeigt, enthält immer noch 4—5 p. C. Eisenoxyd.

Fuchs bezeichnet das Ende des Versuchs ganz genau mit den Worten: „Die Flüssigkeit muss wasserhell aussehen." Es kann aber das Kupfer mit der farblos gewordenen Flüssigkeit noch lange Zeit gekocht werden, ohne dass eine den Eisengehalt überschreitende Abnahme im Gewichte des Kupfers stattfindet. Ich habe mich durch viele Versuche davon überzeugt.

Meiner Ansicht nach ist die Nichterfüllung der Bedingung, dass vollkommene Farblosigkeit eingetreten sein muss, die Ursache, dass Herr Dr. Löwe (s. dies. Journ. Bd. LXI, 127) im Mittel nur 98 p. C. Eisen gefunden, Herr Dr. Ebermayer (s. dies. Journ. Bd. LXX, 143) aber noch ungünstigere Resultate erhalten hat. Letzterer Chemiker hat aber freilich eine Fehlerquelle noch dadurch hervorgerufen, dass er das Kupferblech von Zeit zu Zeit wog und dann abermals mit der unterdessen theilweise oxydirten Flüssigkeit kochte; es musste auf diese Weise eine fortschreitende Abnahme im Gewichte des Kupferblechs gefunden werden.

Zu meiner Freude bestätigen neuere Versuche des Herrn Dr. Löwe (s. die vorhergehende Abhandl.), welche vorzügliche Resultate lieferten, meine Ansicht über diesen Punkt vollkommen; auch er hebt die strengste Erfüllung aller schon von Fuchs angegebenen Bedingungen als wesentlich hervor.

Nach diesen Bemerkungen sei es mir erlaubt, zur eigentlichen Veranlassung vorliegender Arbeit überzugehen.

Durch die kürzlich von Herrn Prof. Kaiser veröffentlichten gesammelten Schriften des Prof. v. Fuchs wurde ich zum ersten Male auf eine nachträgliche Bemerkung zu dieser Probe aufmerksam gemacht, die der verewigte Fuchs brieflich Herrn Prof. Erdmann mitgetheilt hat und welche sich in diesem Journal Bd. XVIII, p. 495 abgedruckt findet.

Da mir nicht bekannt ist, dass über die in dieser Notiz besprochene Abänderung der Methode spätere Versuche veröffentlicht worden sind, so erlaube ich mir, dieselbe hier im Auszuge zu wiederholen.

v. Fuchs hat bei Untersuchung eines titanhaltigen Eisenerzes gefunden, dass seine Methode bei Gegenwart von Titansäure nicht angewendet werden kann. Er hat dieselbe für diesen Fall mit dem günstigsten Erfolge dahin abgeändert, dass er die Eisenoxydlösung bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Kupfer zusammenbrachte und statt der Salzsäure als Lösungsmittel für das Chlorür Chlornatrium anwendete. Um nun die Probe auch in kurzer Zeit vollenden zu können, wandte er ein kleines galvanisches Element an, indem er das Kupferblech in der Flüssigkeit mit Platindraht in Berührung brachte. Fuchs empfiehlt, den Versuch bei Gegenwart von Titansäure dann zu beendigen, wenn die Flüssigkeit farblos geworden ist, da bei längerer Dauer eine weitere Abnahme im Gewichte des Kupferblechs sich zeigt, welche den Gehalt der Flüssigkeit an Eisenoxyd überschreitet. — Es wäre jedenfalls interessant zu untersuchen, ob bei Eisenerzproben, welche ungenügende Resultate ergaben, nicht eine Fehlerquelle mit darin lag, dass man das Vorhandensein von Titansäure im Erze übersehen hat. Es ist bekannt, dass die meisten Eisenerze Titan enthalten, wenn auch nur in so geringer Menge, dass dasselbe erst in der Schlacke leicht nachweisbar wird. Dieses abgeänderte Verfahren eignet sich nach Fuchs für jede eisenhaltige Flüssigkeit und er sagt selbst, er müsse im Allgemeinen dieser kalten Probe den Vorzug geben vor der heissen, da dadurch an Zeit erspart wird und eine Oxydation der Flüssigkeit während des Versuchs durch luftdichtes Verschliessen des Gefässes vollkommen vermieden werden kann.

Versuche, welche ich nach diesem abgeänderten Verfahren machte, gaben mir die besten Resultate und ich möchte deshalb auf diese *Methode der Bestimmung des Eisens auf kaltem Wege* aufmerksam machen. Ich führe sie auf die Weise aus, dass ich in ein weithalsiges Glas mit eingeschliffenem Stöpsel die von der Oxydation her noch ziemlich warme Lösung bringe, mit heisser, verdünnter Kochsalzlösung nachfülle, nun das mit Platindraht umwickelte Kupferblech so einsenke, dass es bis fast an's Niveau der Flüssigkeit reicht und darauf den eingetalgten

Stöpsel aufsetze. Selbst bei reinen Eisenlösungen beobachtete ich, dass eine zu grosse Abnahme des Kupferbleches stattfindet, wenn man dasselbe über die Zeit in der Flüssigkeit lässt, wo Farblosigkeit eingetreten ist. Worin diese Erscheinung ihren Grund hat, kann ich durch Thatsachen bis jetzt noch nicht beweisen, ich vermuthe aber, dass die einzige Ursache ein Zutreten von Sauerstoff zu der reducirten Flüssigkeit ist, das auch in den vermeintlich luftdicht verschlossenen Gefässen mit der Zeit stattzufinden scheint. Aus diesem Grunde ist vielleicht die Probe auf heissem Wege doch der kalten Probe vorzuziehen, da bei ersterer jedenfalls durch den entweichenden Wasserdampf leicht und vollkommener die Luft abgehalten wird.

Das Gleiche habe ich auch bei Levol's Kupferprobe beobachtet und werde bei Veröffentlichung meiner Beobachtungen über letztere Probe auf diese Erscheinung des fortschreitenden Abnehmens im Gewichte des Kupferbleches zurückkommen.

Bevor ich mehrere meiner Versuche selbst anführe, möchte ich noch einige Beobachtungen erwähnen, die ich bei der Fuchs'schen Eisenprobe machte und die theilweise schon von Fuchs u. A. besprochen worden sind.

Zu den Proben eignet sich nur auf galvanoplastischem Wege dargestelltes Kupfer, da alles gegossene oder gewalzte käufliche Kupfer mehr oder weniger verunreinigt ist mit fremden Metallen, öfters auch Schwefel, Phosphor, Arsen, Kohle etc. enthält, vor Allem aber wegen seines oft nicht unwesentlichen Gehaltes an Kupferoxydul ganz unbrauchbar wird. Fuchs, der diesen Gehalt des geschmiedeten Kupfers an Kupferoxydul schon kannte, wendete deshalb nur galvanisch ausgefälltes, chemisch reines Kupfer an.

Ich lernte den nachtheiligen Einfluss von Kupferoxydul namentlich bei Kupferbestimmungen nach Levol kennen, die ich bei Ausführung einer grösseren Arbeit sehr häufig zu machen hatte. Controlversuche zeigten fast immer, dass nach der Levol'schen Methode zu viel Kupfer gefunden wurde, und ich musste, nach allen Beobachtungen,

die Fehlerquelle nur in dem Oxydulgehalte des angewendeten Kupfers suchen. Directe Versuche, welche ich in der Weise anstellte, dass ich gewogene Kupferbleche in luftdicht verschlossenen Gefässen mit Ammoniaksalzen und freiem Ammoniak zusammenbrachte, bestätigten dies, indem sich stets eine Abnahme im Gewichte des Bleches zeigte, die ziemlich übereinstimmte mit der, welche durch Glühen des Kupferblechs im Wasserstoffstrom erhalten wurde. Ich verwendete deshalb schon damals zu beiden Proben nur im Wasserstoffstrome frisch ausgeglühtes Kupfer. Beide Methoden sind schon früher, die erstere von Hrn. v. Kobell (ds. Journ. Bd. I, p. 372), die zweite von Dick (ds. Journ. Bd. LXIX, p. 344) angewendet. Ich fand auch die Angabe Dick's, dass auf solche Weise ausgeglühtes geschmiedetes Kupfer nach dem Erkalten eine derartige Brüchigkeit zeigt, dass es leicht in Stücke zerfällt, oftmals bestätigt und habe sie zum ersten Male vor mehreren Jahren beobachtet an Blechen, welche sehr oft zur Levol'schen Probe gedient, nachdem sie ausser der Zeit an der Luft gelegen hatten. Dünne Bleche besonders brechen alsdann bei dem geringsten Zusammenbiegen.

Bei dieser Gelegenheit beobachtete ich auch sehr häufig den schwarzen Anflug des Kupferbleches, den Fuchs bei Beschreibung seiner Eisenprobe erwähnt und den derselbe für amorphes Kupfer hält, da auf solche Weise angelaufene Bleche durch Glühen im Wasserstoffstrome blank wurden, ohne einen merklichen Gewichtsverlust zu erleiden. Seltener sah ich ihn bei Ausführung der Eisenprobe und nie, wenn ich dazu chemisch reines, galvanoplastisches Kupfer verwendete.

Ich glaube dass derselbe von den Verunreinigungen des Kupfers, die selbst im feinsten schwedischen Kupfer vorkommen, herrührt und bei der Fuchs'schen Probe mag er vielleicht aus Antimon, Arsen, Schwefel oder Kohle, bei der Levol'schen Probe vielleicht überdies noch aus Blei, Zinn, Wismuth, Silber oder Nickel bestehen. Er ist deshalb bei den unreinsten käuflichen Kupfersorten am stärksten; da aber, wie die verschiedenen Analysen von Kupfersorten beweisen, alle diese Verunreinigungen im

geschmiedeten Kupfer selten über 2 p. C. ausmachen, so ist er in der Regel unwägbar und selbst wenn man gewöhnliches Kupfer verwendet, kaum von Einfluss auf das Resultat einer Eisen- oder Kupferprobe, bei der selten mehr als 1 Grm. Kupfer in Lösung geht.

Die Ansicht, dass dieser Anflug aus Kupferoxyd bestehen solle, hat am wenigsten für sich, es wäre dessen Bildung und Ausscheidung im unlöslichen Zustande bei beiden Proben kaum zu erklären.

Der Anflug zeigte sich immer in Form äusserst leichter, grauschwarzer Flitterchen, die sich theilweise leicht vom Kupferblech ablösten, theilweise an ihm hafteten und in denen ich nur einmal die Gegenwart von Silber nachweisen konnte. Mit solchen schwarzen Ueberzügen versehene Bleche wurden beim Glühen in chemisch reinem Wasserstoffgase blank, ohne an Gewicht zu verlieren, dabei zeigte sich aber öfters ein Anflug in der Glasröhre oder ein schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff.

Man kann den Beschlag grossentheils auf dem Bleche erhälten und mit diesem wägen, wenn man dasselbe nach Beendigung des Versuchs auf die Weise trocknet, dass man es in heissem Wasser längere Zeit liegen lässt, um alle in die Poren eingedrungene Salzlösung auszuwaschen, und darauf durch Eintauchen in absoluten Alkohol das Wasser, so wie zuletzt durch Aether den Alkohol entfernt. Hierbei werden die Bleche schnell trocken und so rein und blank erhalten, dass sie nach längerem Liegen an der Luft ihre schöne morgenrothe Farbe noch behalten; man ist dabei zugleich sicher, nicht durch Abreiben einzelne Theilchen der krystallinischen Oberfläche abzureissen oder Vertiefungen mit Papierfasern anzufüllen. Ein während des Kochens zu befürchtendes Abstossen kleiner Theile vom Blech suchte ich auf die Weise zu vermeiden, dass ich das in heissem Wasser vorgewärmte Blech, mit Platindraht umwickelt, in die kochende Flüssigkeit brachte; der Platindraht verhindert, indem er federnd wirkt, das Aufstossen des Kupfers auf die Glaswände und beschleunigt die Reduction.

Schliesslich möchte ich noch die Angabe von Fuchs a. O. pag. 169) erwähnen, nach welcher es rathsam ist, le Eisenlösung, welche man durch Auflösung von Eisenydverbindungen, besonders von eisenoxydhaltigen Minelien erhält, die fast immer Eisenoxydul enthalten, vor m Einlegen des Kupfers mit etwas chlorsaurem Kali bis m Verschwinden des Chlorgeruches zu kochen, um her zu sein, dass alles Eisen als Oxyd vorhanden ist.

Folgende Versuche werden meine Ansicht über die auchbarkeit der Fuchs'schen Eisenprobe vollständig gründen.

1) Angewendet wurden 0,442 Grm. chemisch reines, ausglühtes Eisenoxyd; diese enthalten 0,3094 Fe. Der Verlust s Kupferbleches betrug 0,349 Grm., entsprechend 0,308 m. Fe = 99,6 p. C.

2) Angewendet 2,888 krystallisirter Eisenvitriol = 581 Grm. Fe.

Verlust des Kupferbleches = 0,6625 Grm., entsprechend 585 Grm. Fe = 100,5 p. C.

3) 0,932 Vitriol = 0,187 Grm. Fe.

Abnahme des Kupferbleches = 0,215 Grm., entsprechend 189 Grm. Fe = 100,1 p. C.

4) 1,588 Grm. Eisenvitriol = 0,319 Grm. Fe.

Abnahme des Kupferbleches = 0,369 Grm., entsprechend 325 Grm. Fe = 99,5 p. C.

V.

Ueber die tantalsauren Salze.

Von

H. Rose.

(A. d. Ber. d. Berl. Akad.)

Die Lösung des neutralen tantalsauren Natrons kann vortrefflich angewandt werden, um andere neutrale tantal-

saure Salze zu erzeugen. Es werden in ihr durch die Lösungen der neutralen Salze von starken Basen Niederschläge erzeugt, die ebenfalls neutral sind, wenn letztere im Ueberschuss hinzugefügt worden. Das tantalsaure Natron zeigt hierbei ein anderes Verhalten, als die kohlensauren, die borsauren und die kieselsauren Alkalien, welche mit anderen neutralen Salzen sich nicht in reine neutrale Verbindungen zersetzen, sondern neben diesen noch Hydrate der Basen bilden.

Die Lösung des tantalsauren Natrons bringt aber auch mit den Lösungen von neutralen alkalischen Salzen Fällungen hervor, die aus saurem tantalsauren Natron bestehen, indem dem tantalsauren Salze schon bei gewöhnlicher Temperatur in der Lösung Alkali entzogen wird. Es entstehen diese Niederschläge in der Lösung des tantalsauren Natrons durch Lösungen von schwefelsaurem Kali, von schwefelsaurem Natron, von salpetersaurem Kali und Natron, von Chlorkalium und von Chlornatrium. Der Verf. zeigt, dass bei der Lösung von alkalischen Salzen anderer metallischer Säuren, wie z. B. bei der des antimonsauren Kalis etwas Aehnliches stattfindet.

Tantalsaures Ammoniumoxyd. Die Tantalsäure bildet mit dem Ammoniak keine neutrale Verbindungen, sondern nur saure Salze, und auch diese können nicht unmittelbar durch Behandlung der Tantalsäure mit Ammoniakflüssigkeit hervorgebracht werden, sondern sie entstehen durch Vermischen von Lösungen der tantalsauren Alkalien mit ammoniakalischen Salzen. Durch tantalsaures Natron und Chlorammonium wird eine Fällung von der Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{O} + 9\ddot{\text{T}}\text{a} + 6\dot{\text{H}}$ hervorgebracht. Das tantalsaure Kali indessen erzeugt in der Lösung des Salmiaks eine Verbindung, die Kali und Ammoniumoxyd zugleich enthält und deren Zusammensetzung durch

$$\left.\begin{matrix}\dot{\text{K}}\\ \text{NH}_4\text{O}\end{matrix}\right\} + 10\ddot{\text{T}}\text{a} + 4\dot{\text{H}}$$

ausgedrückt werden kann.

Tantalsaure Baryterde. Die Fällung, welche durch tantalsaures Natron und durch Chlorbaryum hervorgebracht

wird, ist sehr schwer ihrer Zusammensetzung nach zu bestimmen. Die Analyse ergab zwar die Zusammensetzung $\dot{B}a + 3\ddot{T}a + 3\dot{H}$, aber es ist wahrscheinlich, dass die erhaltene schwefelsaure Baryterde noch Tantalsäure enthielt, und dass in dem Salze das Verhältniss der Baryterde zur Tantalsäure wie $\dot{B}a + 2\ddot{T}a$ ist.

Tantalsaure Magnesia. Tantalsaures Natron mit einem Ueberschuss von schwefelsaurer Magnesia vermischt giebt eine Verbindung, welche genau die Zusammensetzung $\dot{M}g + 2\ddot{T}a$ hat. Ausserdem enthält das Salz noch $2^1/_2$ Atom Wasser, eine Quantität, welche auch in anderen tantalsauren Salzen sich findet.

Tantalsaures Silberoxyd. Die Fällung des tantalsauren Natrons durch salpetersaures Silberoxyd ist weiss. Lufttrocken ist sie gelblich, beim stärkeren Trocknen wird sie gelb, braun und bei 100° schwarz; auch nach dem Glühen bleibt das Salz schwarz. Die Zusammensetzung ist $\dot{A}g + 2\ddot{T}a$; der Wassergehalt steht in keinem einfachen Verhältnisse zum Silberoxyd; es ist aber möglich, dass das Salz von seinem wesentlichen Wassergehalte schon beim Trocknen bei 100° verliert. Durchs Glühen verliert das Salz nur den Wassergehalt; das Silberoxyd wird dadurch nicht reducirt. Dieses verliert seinen Sauerstoffgehalt erst beim Erhitzen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, wobei die Tantalsäure unverändert bleibt. Das tantalsaure Silberoxyd ist vollständig in Ammoniak löslich.

Tantalsaures Quecksilberoxydul. Die Fällung des Salzes ist voluminös und von grünlich-gelber Farbe. Beim Trocknen wird das Salz kastanienbraun. Es hat die Zusammensetzung $\dot{\dot{H}}g + 2\ddot{T}a$, und enthält ein Atom Wasser.

Durch Quecksilberchlorid entsteht in der Lösung des tantalsauren Natrons keine Fällung. Enthält die Lösung einen Ueberschuss von Natron, so entsteht rothbraunes Oxychlorid des Quecksilbers. Nie aber entsteht durch Quecksilberchlorid in den Lösungen der tantalsauren Alkalien eine Gallerte, wodurch diese sich wesentlich von denen der niobsauren und unterniobsauren Alkalien unterscheiden.

Durch diese mit Sorgfalt angestellten Analysen der neutralen tantalsauren Salze wird die vom Verfasser angenommene atomistische Zusammensetzung der Tantalsäure vollkommen bestätigt.

VI.

Aequivalente des Nickels und Kobalts.

Zur Bestimmung des Atomgewichts des Nickels und Kobalts hat R. Schneider (Pogg. Ann. CI, p. 387) die Analyse der Oxalate beider Metalle gewählt. Die Reindarstellung dieser Salze geschah beim Nickel durch folgendes Verfahren: Lösung des käuflichen Nickels in Salzsäure und etwas Salpetersäure, Ausfällung des Kupfers und Arsens durch Schwefelwasserstoff, hierauf des Eisenoxyds durch Ammoniak, endlich des Nickels und Kobalts durch Schwefelammonium; Lösung der beiden Schwefelmetalle in Königswasser, Abdampfen zur Trockne, Aufnahme in viel Wasser und ein wenig Salzsäure, Abscheidung des Kobalts durch Chlor und kohlensauren Baryt, Ausfällung der Baryterde durch Schwefelsäure, Abdampfen des Filtrats zur Krystallisation und endlich Auflösen der Krystalle in viel Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure und einer kalt gesättigten Oxalsäurelösung, Auswaschen des Nickeloxalats mit kaltem Wasser bis zur völlig neutralen Reaction des Waschwassers.

Das oxalsaure Kobaltoxydul wurde aus käuflichem schwarzen Kobaltoxyd bereitet, indem man es in Salzsäure löste und nach Abscheidung der vorhandenen Kieselsäure auf die gewöhnliche Art in salzsaures Roseokobaltiak verwandelte, dieses hierauf durch Glühen im Wasserstoff reducirte, das erhaltene Kobalt in krystallisirtes Kobaltchlorür überführte, welches gelöst mit kohlensaurem Natron gefällt wurde, nach dem Auswaschen mit heissem Wasser digerirte man das kohlensaure Kobaltoxydul mit überschüssiger

Oxalsäurelösung und wusch zuletzt das Oxalat mit heissem Wasser aus.

Das oxalsaure Nickeloxydul ist ein krystallinisch körniges und sandiges Pulver und enthält lufttrocken mindestens 3 Aeq. Wasser, das Kobaltsalz ist locker, wollig und ebenfalls mikroskopisch-krystallinisch in Gestalt verfilzter Nadeln, es enthält nur 2 Aeq. Wasser, wenn es eben so lange wie das Nickelsalz auf dem Wasserbad getrocknet ist. Der Schluss des Verf., dass die beiden Oxalate lufttrocken ungleichen Wassergehalt haben, ist nicht gerechtfertigt durch die von ihm angeführten Daten; denn das Kobaltsalz kann sein drittes Atom Wasser in der Wärme verloren haben, in welcher das Nickelsalz es noch behielt.

Die Analyse der betreffenden Salze geschah folgendermaassen: Durch Glühen in einer Kugelröhre in einem Luftstrome, darauf in Sauerstoff und schliesslich in Wasserstoff und Verdrängen des letztern durch kalte Luft erhielt man das resp. Metall zusammengesintert und luftbeständig. Durch Verbrennung des Nickelsalzes mit Kupferoxyd und des Kobaltsalzes für sich oder mit Kupferoxyd gewann man die Kohlensäure und aus der Reaction von 2 Aeq. C auf 1 Aeq. Ni oder Co ergab sich das Atomgewicht der beiden Metalle so:

Ni = 29,025 im Mittel aus 4 Versuchen.
Co = 30,003 „ „ „ 4 „

(Es stimmt das vom Verf. gefundene Atomgewicht des Nickels mit dem von Marchand und mir durch Reduction des Oxyduls ermittelten (29,1—29,3. S. dies. Journ. LV, 202) sehr nahe überein und es scheint unbedenklich das Atomgewicht des Nickels = 29 gesetzt werden zu können, um so mehr, als a. a. O. bemerkt wurde, dass der Versuch, welcher die kleinste Zahl 29,1 gab, das grösste Vertrauen verdiene. E.)

VII.

Ueber die allotropischen Zustände des Schwefels.

Die von Mitscherlich (s. dies. Journ. LXVII, 369) mitgetheilte Thatsache, dass äusserst geringe Beimengungen von einem Fett geschmolzenen Schwefel intensiv roth bis schwärzlichroth färben, hat G. Magnus (Pogg. Ann. XCIX, 145) bestätigt gefunden und zugleich die Erfahrung gemacht, dass nicht nur neutrale Fette und fette Säuren, sondern auch Colophonium, Mastix, Gutta Percha und Kautschuck, Bernstein, Zucker, Stärkemehl und Baumwolle eine wiewohl weniger starke Färbung bewirken, die vier letztern jedoch nur, wenn sie in den bis zu 300^0 erhitzten Schwefel eingerührt werden.

Wenn demnach die früher vom Verf. beschriebenen allotropischen Zustände des Schwefels als löslicher und unlöslicher rother und als schwarzer nicht existiren, so hat derselbe jedoch durch weitere Versuche die Ueberzeugung gewonnen, dass der schwarze Schwefel als eine besondere Modification zu betrachten sei, die sich nicht sowohl durch ihre Farbe, als vielmehr durch besondere Eigenschaften von den übrigen Zuständen des Schwefels unterscheidet.

Wenn bis 300^0 erhitzter Schwefel in kaltes Wasser in dünnem Strahl gegossen wird, so enthält der dabei entstandene weiche Schwefel gegen 30—40 und einige Procent unlöslichen Antheils. Der in Schwefelkohlenstoff gelöste Antheil lässt zuerst oktaëdrischen Schwefel beim Verdunsten ausscheiden und wenn dieser völlig herauskrystallisirt ist, bleibt eine zähe, in Fäden ziehbare Masse zurück, die nach völliger Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs eine krümliche Masse darstellt. Diese ist nicht mehr in Schwefelkohlenstoff löslich und kann durch dieses Mittel von dem ihr etwa noch beigemengten oktaëdrischen Schwefel befreit werden. Sie ist rein gelb, wenn der angewandte Schwefel nicht mit Fett oder einem ähnlichen

ihn färbenden Körper in Berührung war und das Erhitzen bis 300° nur einmal statt fand, dagegen mehr oder weniger roth, wenn diese Bedingung nicht erfüllt war. Es ist diese Masse die von dem Verf. früher rothe Modification genannte; er nennt sie, da die Farbe schwankend ist, von nun an krümlichen Schwefel und betrachtet sie als einen besondern allotropischen Zustand, obwohl sie nach kurzer Zeit in den harten Zustand übergeht. Denn das auffallende Verhalten des zähen Schwefels wird nach dem Verf. durch die Anwesenheit der krümlichen Modification bedingt und daher enthält der nach einigen Tagen wieder hart gewordene Schwefel viel weniger krümlichen, als der frisch dargestellte zähe. Ob aber bei dieser Umwandlung der krümliche Schwefel sich in löslichen oder unlöslichen umändere, bleibt zur Zeit noch unentschieden.

Ein mit Fett oder dergleichen verunreinigter Schwefel liefert beim Ausgiessen in kaltes Wasser ein längere Zeit weich und schmierig bleibendes klebriges Produkt und wird bei höherer Temperatur viel weniger dickflüssig als der reine Schwefel und zeigt fast stets die dunkle schwarze Farbe. Wegen dieser abweichenden Eigenschaften bezeichnet der Verf. den schwarzen Schwefel als besondere Modification. Er ist eigentlich ein durch fremde Substanzen verunreinigter krümlicher Schwefel, ebenso wie der rothe.

Schliesslich hält der Verf. ausser jener Modification des schwarzen vier allotropische Zustände des Schwefels fest:

1. prismatischen } beide löslich in Schwefelkohlenstoff.
2. oktaëtrischen }
3. unlöslichen
4. krümlichen.

VIII.

Ueber Hämatinon- und Aventuringlas.

Unter den verschiedenen alten Kunstprodukten, welche auf Anlass Ludwig's I. in Pompeji 1844 gesammelt waren, befand sich auch ein prächtig rother Glasfluss unter dem Namen „antikes Porporino". Die Farbe desselben war zwischen mennige- und zinnoberroth, der Bruch theilweis muschlig und die Härte bedeutender als die des Apatits; er war selbst in dünnsten Splittern undurchsichtig, das Pulver desselben fleischroth-hellziegelroth und unter dem Mikroskop bei 200 maliger Vergrösserung erschien es als eine mit rothen Krystallen angefüllte weisse Glasmasse. Angeschliffen und polirt zeigte sich die Masse von hohem Glanz und an einigen Stellen konnte man metallglänzende Kupferkörner wahrnehmen. Das spec. Gewicht der Masse war = 3,495 und nach M. Pettenkofer, der ihre Untersuchung und die weitern Versuche zu ihrer Nachbildung vornahm (Abhandl. der naturwiss. techn. Commission der bayerischen Akadem. d. Wissensch. I, 123), bestand sie in 100 Th. aus

Kieselerde	49,90
Natron	11,54
Kalk	7,20
Magnesia	0,87
Bleioxyd	15,51
Kupferoxydul	11,03
Eisenoxydul	2,10
Thonerde	1,20
	99,35

Wird ein Stück vor dem Löthrohr in der reducirenden oder oxydirenden Flamme erhitzt, bis es durch und durch weich geworden, so ist die Masse aussen sammtschwarz, innen grünlich schwarz, dem Obsidian ähnlich.

Diesen Glasfluss hat augenscheinlich schon Plinius *hist. nat. Lib. XXXVI, Cap. XXVI* unter dem Namen Hämatinon beschrieben und der Verf. behält diese Bezeichung dafür bei.

Bei den Versuchen zur Nachbildung des Hamatinons hielt sich der Verf. zunächst an die Relation der Bestandtheile, wie sie die Analyse ergaben, aber stets mit nega-

tivem Erfolg; er bekam nur grüne oder leberbraune Massen, ersteres wenn der zugesetzte Kupferhammerschlag mit einem Kupferstab, letzteres, wenn er mittelst eines Eisenstabs in den weissen Glasfluss eingerührt wurde. Aber die leberbraune Farbe nahmen auch die ursprüngliben pompejanischen Stücken an, wenn sie mit Quarzsand umhüllt bis zum Weichwerden erhitzt und dann schnell abgekühlt wurden, und sie wurden nachher von neuem zur dunklen Rothgluth erhitzt und langsam erkaltet wieder roth. Es lag also an der langsamen Abkühlung. Diese Versuche mit seinen ersten Proben wiederholt, führten noch nicht zu dem gewünschten Ziel und dies wurde erst erreicht, als der Verf. den Glassatz ein wenig änderte und namentlich eine unbedeutende Quantität Magnesia, die er als unwesentlich ausgelassen hatte, nun hinzufügte. Es wurden genommen

100	Grm.	Kieselerde
11	„	Kalk
1	„	*Magnesia usta*
33	„	Bleiglätte
50	„	Soda

und zu der geschmolzenen Masse 25 Grm. Kupferhammerschlag, und später 2 Grm. Eisenhammerschlag und zuletzt etwas Kohle gesetzt. Diese Masse wurde theils in einem Streckofen 12 Stunden erweicht und 12 Stunden abgekühlt, theils im Muffelofen 6 Stunden erweicht und ganz langsam abgekühlt und gab in beiden Fällen schön rothe Masse, intensiver zum Theil als die pompejanische. Um die Ausscheidung der rothen Verbindung zu erleichtern, hat der Verf. nachher noch leichtflüssigere Glassätze gewählt, die schon nach einmaligem langsamen Kühlen Büschel rother nadelförmiger Krystalle auf der angeschliffenen Fläche zeigten. Auch die Kieselsäure liess sich theilweis durch Borsäure ersetzen, aber im letzten Fall wurden die Gläser viel spröder und zerbrechlicher und daher nicht wohl anwendbar, obwohl sie prächtige Krystallisationen mit bläulichem dichroitischen Schimmer wahrnehmen liessen, wie Sterne auf dem nächtlichen Himmel (daher vom Verf. Astralit genannt). Dieses Schmelzpro-

dukt hatte die grösste Aehnlichkeit mit dem Aventurin und der Verf. hat auch direct aus dem Hämatinon das Aventuringlas dargestellt, indem er ersteres mit so viel Eisenfeile schmolz, dass ungefähr die Hälfte des vorhandenen Kupfers reducirt wurde und sich als Regulus auf dem Boden des Tiegels ansammelte. Frisch geschmolzen ist solches Glas grünschwarz, lange erweicht und langsam erkaltet wird es Aventurin.

Die Erklärung der bisher angeführten Thatsachen ist nach dem Verf. folgende: alle Umstände, die einer Entglasung günstig sind, befördern die Bildung des Hämatinons und Aventurins, also Leichtflüssigkeit und dieser entsprechende Zusammensetzung, daher Natronglas. Da der Effect beider Gläser auf einer Krystallbildung beruht, so ist eine kleine Quantität Bittererde im Glassatz ein wesentliches Hülfsmittel. Der Zusatz von Eisenfeile oder Kohle ist desshalb unerlässlich, damit ein Gemenge eines grünen ($\dot{\text{Fe}}$salz) und rothen ($\dot{\text{Cu}}$salz) Glases entstehe, woraus die leberbraune Farbe resultirt und durch die Reduction des Kupferoxydes zu Metall scheiden sich kleine Körnchen aus, die später die Ansatzpunkte für die entstehende rothe Krystallisation sind. In Bezug auf die Natur dieser Krystalle, die Wöhler (s. d. Journ. XXX, 38) für Kupfer erklärt, ist der Verf. anderer Ansicht. Er hält sie für ein Kupferoxydulsilicat und zwar: 1) weil er das Kupfer im Hämatinon stets nur in Gestalt von Kügelchen antraf, welche den eigenthümlich rothen Metallglanz besassen, der den polirten Krystallflächen des Aventurins nie zukommen soll.

2) Weil die Härte des Hämatinon weit über der eines bleihaltigen Glases einerseits und der des Kupferoxyduls oder des Kupfers andererseits stehe; desshalb hauptsächlich verwirft auch der Verf. die Ansicht, als könnten die Krystalle etwa freies Kupferoxydul sein. Das leberbraune Hämatinon hat dieselbe Härte wie das rothe, obwohl es nur ein spec. Gew. = 3,2470, das krystallisirte dagegen = 3,5527 hat.

Wird das rothe Hämatinon oder Aventurin wieder ge-

schmolzen, so verschwinden die Krystalle und lösen sich mit dunkelgrüner Farbe und ist im Hämatinon auch nur ein Theil der Krystalle wieder gelöst, so nimmt man die rothe Farbe nicht mehr wahr.

Die rothe Farbe erscheint also erst mit dem Auftreten des krystallisirten Kupferoxydulsilicats, und der Verf. meint, dieselbe Erklärung finde auch auf das rothe Ueberfangglas oder Rubinglas Anwendung, nur seien wegen der ausserordentlichen Verdünnung der überfangenden Glasmasse die Krystalle so klein, dass sie auch das Mikroskop nicht nachweise.

IX.

Ueber die Piperinsäure, ein Zersetzungsprodukt des Piperins.

Von

Prof. v. **Babo** und **E. Keller**.

(Aus den Berichten über d. Verhandl. d. Ges. zur Beförderung d. Naturw. in Freiburg i. B. August 1856. Von d. Verf. mitgetheilt.)

Vor einigen Jahren erschien eine Abhandlung von Werthheim über das Piperin*), das derselbe zum Theil gemeinschaftlich mit Rochleder untersuchte, und dessen Formel er durch Analyse des Platindoppelsalzes feststellte.

Zugleich fand Werthheim, dass das Piperin durch Destillation mit Natronkalk in eine sauerstofffreie Base und eine stickstoffhaltige elektronegative Atomgruppe zerfalle, welche ihrerseits wieder bei höherer Temperatur unter Aufnahme von Sauerstoff in Ammoniak und einen stickstofffreien Körper zerlegt werden könne.

Werthheim drückte diese Vorgänge durch folgende Gleichungen aus:

$$\text{Piperin} = C_{70}H_{37}N_2O_{10} = C_{12}H_7N + C_{58}H_{30}NO_{10}$$
$$C_{58}H_{30}NO_{10} + 4O = NH_3 + C_{58}H_{27}O_{14}.$$

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXX, 58.

Die stickstoffhaltige Gruppe $C_{58}H_{30}NO_{10}$ vermochte aber Werthheim nicht zu isoliren, sondern er nimmt sie in dem Rückstand der Destillation an Kali und Picolin gebunden an, so dass also die Zersetzung, wie sie sich aus den Analysen direct ergiebt, folgende Form annehmen müsste:

$$
\begin{aligned}
2 \text{ Aeq. Piperin} &= C_{140}H_{74}N_4O_{20} \\
-1 \text{ „ Picolin} &= C_{12}H_7N \\
\hline
&= C_{128}H_{67}N_3O_{20} \\
&= 2C_{58}H_{30}NO_{10} + C_{12}H_7N
\end{aligned}
$$

Die Base $C_{12}H_7N$, deren Platindoppelsalz analysirt wurde, hält er für identisch mit dem von Anderson im Steinkohlentheer aufgefundenen Picolin.

Dagegen hat Anderson*) durch Zersetzung des Piperins mittelst Salpetersäure und Destillation des erhaltenen harzartigen Körpers mit Kali ein Alkaloid erhalten, das gleichzeitig unabhängig von Anderson auch von Cahours**) durch trockne Destillation des Piperins mit Natronkalk dargestellt wurde.

Die Analysen von Anderson und Cahours führten zu der Formel $C_{10}H_{11}N$ für das Alkaloid, das Piperidin genannt wurde. Cahours unterwarf dasselbe einer genauen Untersuchung und zeigte, dass in ihm 2 Atome Wasserstoff des Ammoniumoxyds durch Aethyl, Amyl etc. ersetzt werden können, dass es also ein Ammoniak, in dem zwei Atome Wasserstoff durch ein Radikal ersetzt sind, eine Imidbase wäre. Die substituirenden Radikale konnte er nicht in bekannte Verbindungen überführen, dagegen wies er die Analogie des Körpers mit Ammoniak durch Darstellung der Salze und des Harnstoffs der reinen so wie der methylirten, äthylirten und amylirten Base nach und stellte die dem Benzamid und Cuminamid entsprechenden Verbindungen durch Einwirkung von Chlorbenzoyl und Chlorcumyl dar. Man hätte denken sollen, dass Cahours zu dem gleichen Resultate wie Werthheim hätte gelangen müssen und es wäre zu wünschen,

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIV, 345.

**) Jahresber. der Chemie v. Liebig und Kopp. 1852. S. 546.

dass derselbe den Gegenstand noch einmal aufnähme, um den Widerspruch zu lösen.

Bei Gelegenheit der Untersuchung einiger Zersetzungen des Piperins, welche in diesem Sommer aufgefunden und von Keller beschrieben wurden, erhielten wir eine Reaction, welche die Natur dieses Körpers aufzuklären scheint. Dieselbe bestätigt insofern die Resultate Werthheims, als sie das Piperin als Verbindung einer elektronegativen sauerstoffhaltigen und stickstofffreien Gruppe mit einer sauerstofffreien, stickstoffhaltigen Base nachweist. Jedoch gestalten sich die Verhältnisse viel einfacher, als sie Werthheim gefunden hatte.

Behandelt man Piperin in einem Kolben, der mit einem Kühlapparate so verbunden ist, dass die Destillationsprodukte zurückfliessen, im Wasserbade mit weingeistiger Lösung von Aetzkali (1 Th. Piperin, 3 Th. Kalihydrat, 12—20 Th. absoluter Alkohol), so scheiden sich nach wenigen Stunden in der sich braun färbenden Flüssigkeit feine, glänzende Schuppen aus. Gleichzeitig bemerkt man beim Oeffnen des Apparats den charakteristischen Geruch des Piperidins. Fährt man mit der angegebenen Behandlung fort, bis die Bildung der Schuppen aufhört, was bei 30 Grm. Piperin etwa nach zwölf Stunden der Fall ist, so ist alles Piperin zersetzt, was man daran erkennen kann, dass eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit durch Wasser nicht mehr gefällt wird. Um die gebildeten Produkte zu scheiden, trennt man die reichlich entstandenen Krystallplättchen durch ein Seihtuch von der Mutterlauge und entfernt letztere möglichst vollständig durch die Centrifugalmaschine. Durch Destillation der Mutterlauge, welche mit einer Vorlage und einer Woulf'schen Flasche, die etwas Salzsäure enthält, luftdicht verbunden ist, erhält man ferner eine starke, farblose Base in weingeistiger Lösung, welche nach Sättigung mit Salzsäure und Verdampfen in schönen, beinahe zolllangen, äusserst feinen Nadeln, wie sie Cahours und Anderson als salzsaure Verbindung des Piperidins beschrieben, krystallisirt. Dieselbe, mit Platinchlorid versetzt, liefert beim Verdunsten oder Fällen durch Alkohol ein Platindoppelsalz, dessen Platingehalt vollkommen dem

des Piperidinplatinchlorids von Cahours entspricht, so dass wir, da auch die übrigen Eigenschaften der Base mit denen des Piperidins, soweit sie beschrieben sind, übereinstimmen, nicht anstehen, dieselbe für Piperidin zu halten. Der Rückstand in der Retorte enthält fast nur Aetzkali, braun gefärbt durch eine harzige Materie, welche sich bei gehöriger Concentration auch theilweise als Harz abscheidet und mit dem durch Einwirkung von Aetzkali auf Alkohol entstehenden Aldehydharze identisch zu sein scheint. Wenigstens zeigt dieselbe nach dem Sättigen des Aetzkali mit einer Säure beim Erhitzen den charakteristischen Geruch der aus dem Aldehyd unter ähnlichen Verhältnissen entstehenden Produkte.

Die Krystallschuppen bestehen in dem Kalisalz einer stickstofffreien Säure. Es zerlegt sich also das Piperin bei dieser Behandlung einfach in eine Base und eine Säure, von denen wir letztere im Folgenden so weit zu beschreiben gedenken, als es die bisherigen, noch weiter auszudehnenden, Versuche erlauben. Wir nennen die Säure ihrer Entstehung nach

Piperinsäure.

Das bei der Behandlung des Piperins mit weingeistiger Kalilösung erhaltene Salz lässt sich durch Auflösen in möglichst wenig heissem Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren unter Anwendung von Thierkohle reinigen. Sollte diese Reinigung nicht vollkommen gelingen, so versetzt man die vorher durch etwas Essigsäure neutralisirte Lösung mit einigen Tropfen essigsauren Bleioxyds, wodurch ein schwacher, bräunlicher Niederschlag entsteht. Man erhitzt zum Kochen, filtrirt und leitet in die klare Flüssigkeit Schwefelwasserstoff, um dadurch Spuren von Blei, die gelöst geblieben waren, zu entfernen. Nach der Filtration erhält man bei richtiger Concentration eine fast reine, gelblich weisse Krystallisation des Kalisalzes; vollkommen farblos konnte dasselbe unter keiner Bedingung erhalten werden. Es wird nun in sehr viel Wasser gelöst und durch Schwefelsäure oder Salzsäure, auch Essigsäure zerlegt; es entsteht ein sehr voluminöser,

gallertartiger Niederschlag, der, unter dem Mikroskop betrachtet, aus äusserst feinen Nädelchen besteht. Der Niederschlag ist schwefelgelb und auch er konnte nicht ganz farblos erhalten werden. Um die Säure zu reinigen, wird der Niederschlag auf dem Filter gesammelt, sorgfältig ausgewaschen und die Mutterlauge durch die Centrifugalmaschine entfernt. Eine Quantität Säure, welche etwa zwei Liter Wasser gallertartig erscheinen lässt, schwindet dabei zu einem Volumen von höchstens einem Cubikzoll zusammen. Die, am besten im luftleeren Raum über Schwefelsäure, getrocknete Säure wird in möglichst wenig kochendem Alkohol gelöst und krystallisirt beim Erkalten in haarfeinen, verfilzten Nadeln, welche bisweilen eine Länge von mehreren Centimetern bei kaum messbarer Dicke besitzen. Dieselben lassen sich sehr leicht trocknen, besitzen aber auch in diesem Zustande stets eine gelbliche Farbe.

Die Säure ist in Wasser beinahe unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol (1 Th. Säure braucht 275 Th. absoluten Alkohol), leicht in kochendem, aus dem sie beim Erkalten auskrystallisirt, schwer löslich in kaltem und erwärmtem Aether; beinahe unlöslich in Schwefelkohlenstoff, ebenso in Steinöl, etwas löslicher in Benzol. Bei gewöhnlicher Temperatur fest, schmilzt sie etwa bei 150° und sublimirt theilweise bei etwa 200°; es bleibt ein brauner, geschmolzener Rückstand, während das Sublimat einen deutlichen Geruch nach Cumarin besitzt. An freier Luft erhitzt verbrennt sie unter Verbreitung eines dem des Anis sehr ähnlichen Geruchs; es bleibt eine schwer verbrennliche Kohle.

Obgleich die Lösung der Säure Lakmus kaum röthet, verbindet sie sich mit den Basen zu wohl charakterisirten Salzen, aus denen sie durch Zusatz einer Säure unverändert abgeschieden werden kann.

Mit Salpetersäure in Berührung, wenn dieselbe auch sehr schwach ist, geht sie in einen orangefarbenen, bis jetzt noch nicht näher untersuchten Nitrokörper über, welcher mit Kali erhitzt denselben Geruch nach Cumarin verbreitet, den Anderson auch bei der gleichen Behand-

lung des Piperins beobachtete und einer flüchtigen Base zuschrieb*). Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie zersetzt unter der für das Piperin charakteristischen blutrothen Färbung, auf welche Verkohlung folgt. Durch Chlor, Brom und Jod werden Substitutionsprodukte gebildet, welche einer genaueren Untersuchung bedürfen. Mit Phosphorsuperchlorid zusammengebracht, erleidet die Säure alsbald eine Zersetzung. Es entsteht ein zinnoberroth gefärbter Körper, der sich auch bei der Einwirkung von dreifach Chlorphosphor auf Piperin zu bilden scheint. Nach einigen Tagen wird das vorher feste Gemenge flüssig unter Bildung von Phosphoroxychlorid, während aus der Flüssigkeit sich zinnoberrothe Krystalle ausscheiden. Aus Mangel an Material konnte diese interessante Reaction noch nicht verfolgt werden.

Die Analyse der Säure von verschiedenen Bereitungen, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als bei 100° im luftleeren Raum getrocknet, gab folgende Resultate:

I. 0,2532 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd und chromsaurem Kali verbrannt: 0,6210 Kohlensäure und 0,1185 Wasser.

II. 0,2262 Grm. Substanz gaben 0,5481 Kohlensäure und 0,0985 Wasser.

III. 0,2227 Grm. Substanz gaben 0,5450 Kohlensäure und 0,1016 Wasser.

*) Auch wir erhielten den gleichen auffallenden Geruch bei derselben Behandlung des Piperins. Anderson hält ihn für dem des Bittermandelöls ähnlich, während wir ihn dem des Cumarins nahestellen müssen. Bei Behandlung des Piperins mit salpetriger Säure und darauffolgender Destillation mit Kalilauge erhielten wir einmal ein nadelförmiges Sublimat, welches den Geruch des Cumarins vollkommen besass. Dasselbe schmolz in kochendem Wasser, löste sich leicht in Aether und Weingeist und lieferte mit Kali geschmolzen; nach Extraction des angesäuerten Rückstands mit Aether, Verdampfen des Aethers und Zusatz von Eisenchlorid, die blaue Färbung, welche die Salicylsäure charakterisirt. Leider bemühten wir uns vergeblich, die fraglichen Krystalle in zur Analyse genügender Menge zu erhalten; doch deuten die Reactionen mit grosser Wahrscheinlichkeit auf Cumarin.

IV. 0,1502 Grm. Substanz gaben 0,3657 Kohlensäure und 0,0695 Wasser.

Diese Resultate auf Procente berechnet, ergeben:

	I.	II.	III.	IV.
C =	66,88	66,08	66,74	66,39
H =	4,80	4,83	5,06	5,14
O =	28,32	29,09	28,20	28,47
	100,00	100,00	100,00	100,00

Hiernach lassen sich folgende Formeln berechnen:

C_{50} =	300	66,37	C_{50} =	309	66,67	C_{26} =	156	67,24
H_{24} =	24	5,31	H_{22} =	22	4,89	H_{12} =	12	5,17
O_{16} =	128	28,32	O_{16} =	128	28,44	O_{8} =	64	27,59
	452	100,00		450	100,00		232	100,00

Bei der grossen Anzahl von Wasserstoffatomen und der geringen procentischen Menge des Wasserstoffs giebt die Analyse keinen Aufschluss, ob in der Säure 24 oder 22 Atome Wasserstoff anzunehmen sind. Der Analogie mit anderen Säuren nach erscheint die Zahl 24 die wahrscheinlichere, während wir später zeigen werden, dass die Zersetzung des Piperins, wenn dessen Analysen richtig sind, eher auf die Zahl 22 deutet. Wir stellen desshalb beide Formeln nebeneinander. Die Formel $C_{26}H_{12}O_8$ giebt für die Salze zu wenig mit den Resultaten der Analysen übereinstimmende Zahlen.

Um das Atomgewicht der Verbindung festzustellen, wurden einige Salze der Säure der Analyse unterworfen.

Piperinsaures Kali.

Die Darstellung dieses Salzes ist schon bei der Darstellung der Piperinsäure angegeben worden; jedoch kann es auch durch Auflösen der reinen Säure in einer heissen concentrirten Lösung von Aetzkali erhalten werden. Es krystallisirt dann beim Erkalten in den charakteristischen Plättchen heraus, die sich durch eigenthümlichen Seidenglanz auszeichnen. Dieselben scheinen dem rhombischen Systeme anzugehören. Es ist leicht löslich in kochendem, weniger in kaltem Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Beim Trocknen verliert dasselbe kein Krystallwasser und an der Luft höher erhitzt verglimmt es sehr rasch unter Zurücklassung einer schwer verbrennlichen

Kohle, wobei sich ein deutlicher Geruch nach Anis verbreitet. Ein Versuch, die den Anisgeruch verbreitende Substanz durch trockene Destillation des Kalisalzes zu isoliren, misslang; beim Erhitzen in einer mit Vorlage versehenen Retorte gingen, obgleich 5 Grm. Kalisalz verwendet wurden, nur wenige Tropfen eines theerartigen Destillates über, welches den Anisgeruch nicht besass; dagegen liess sich darin durch einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan Carbolsäure nachweisen. Der grösste Theil der Substanz blieb als kohlige, mit kohlensaurem Kali gemischte Masse zurück. Man bestimmte das Kali durch Verbrennen und Ueberführen des gebildeten kohlensauren Kalis in neutrales schwefelsaures Kali.

Die Analyse des reinen Salzes ergab:

I. 0,2611 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd und chromsaurem Kali verbrannt: 0,5339 Kohlensäure und 0,0855 Wasser.

II. 0,2420 Grm. Substanz gaben 0,5032 Kohlensäure und 0,0855 Wasser.

Die Kalibestimmungen ergaben:

I. 0,2111 Grm. Substanz gaben 0,0642 Grm. schwefelsaures Kali = 0,03478 Kali = 16,47 p. C.

II. 0,1947 Grm. Substanz gaben 0,0645 Grm. schwefelsaures Kali = 0,0348 Kali = 17,89 p. C.

Daraus ergiebt sich die procentische Zusammensetzung des Salzes folgendermassen:

	I.	II.
C	= 55,76	56,70
H	= 3,94	3,32
O	= 24,43	21,49
KO	= 16,47	17,89
	100,00	100,00

Hiernach wurden die Formeln berechnet:

C_{50} =	300	56,75	C_{50} =	300	56,97
H_{22} =	22	4,16	H_{20} =	20	3,80
O_{14} =	112	21,19	O_{14} =	112	21,26
2KO =	94,6	17,90	2KO =	94,6	17,97
	528,6	100,00		526,6	100,00

Piperinsaures Natron.

Das Natronsalz wird leicht durch Auflösen der Säure in einer concentrirten Lösung von Aetznatron in der Sied-

hitze erhalten. Beim Erkalten fällt dasselbe als weisses Krystallpulver, dessen Form auch bei starker Vergrösserung nicht deutlich erkannt werden kann, heraus. Es ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser. Die wässrige Lösung wird durch Alkohol gefällt. Die Löslichkeit dieses Salzes ist so gering, dass es füglich als Reagens auf Natron benutzt werden kann. Reines piperinsaures Kali giebt noch mit einer concentrirten Chlorkaliumlösung, der man etwa 2 Procent Chlornatrium zugesetzt hat, eine Trübung. Die nöthigen Vorsichtsmassregeln sind noch zu ermitteln.

Piperinsaures Ammoniak.

Bringt man in möglichst concentrirtes, wässriges Ammoniak, das man vorher erhitzt hat, soviel Piperinsäure als sich darin löst, filtrirt und lässt erkalten, so krystallisirt das piperinsaure Ammoniak in farblosen, prachtvoll atlasglänzenden Schuppen heraus, die am meisten Aehnlichkeit mit Cholestearin besitzen. Unter dem Mikroskop lassen sich rhombische Tafeln erkennen; doch ist die Krystallisation zu verworren, um näher bestimmt werden zu können. Das Ammoniaksalz im feuchten Zustand der Luft dargeboten zersetzt sich, indem es unter Abscheidung von Säure eine hellgelbe Farbe annimmt. Wird es aber über Kalk, dem man etwas Salmiak zugesetzt hat, um eine Atmosphäre von Ammoniak zu bilden, unter einer Glocke getrocknet, so verliert es selbst über Schwefelsäure im luftleeren Raume kein Ammoniak mehr; dagegen tritt in feuchter Luft die angeführte Zersetzung wieder ein. Wird es in einer Proberöhre auf 100° erhitzt, so beginnt bei dieser Temperatur Abscheidung von Ammoniak, die in höherer Temperatur bedeutend zunimmt, bis sich das Salz bei etwa 180° bis 200° unter Entwickelung des oben angeführten anisartigen Geruchs und Bildung von noch nicht näher untersuchten Produkten, unter denen jedoch ein Alkaloid zu sein scheint, zersetzt. Eine Entwickelung von Wasserdämpfen wurde unter der Temperatur der vollständigen Zersetzung nicht beobachtet. Setzt man das Salz längere Zeit einer Temperatur von etwa 150° aus und löst

es dann in Wasser unter Zusatz von Kali, so löst es sich vollständig und durch Versetzen mit Salzsäure lässt sich die Säure unverändert abscheiden.

Zur Analyse wurde das Salz zuerst in einer Atmosphäre von Ammoniak, dann über Schwefelsäure im luftleeren Raum bei 50° getrocknet und auf die gewöhnliche Weise verbrannt. Zur Ammoniakbestimmung wurde ein Theil in absolutem Alkohol gelöst, mit Salzsäure etwas angesäuert, Platinchlorid zugesetzt, filtrirt, getrocknet und geglüht.

I. 0,2870 Grm. Substanz hinterliessen nach Zusatz von Platinchlorid und Glühen: 0,1160 Grm. Platin = 40,42 p. C. entsprechend 6,96 p. C. Ammoniak.

II. 0,2640 Grm. Substanz gaben 0,5980 Kohlensäure und 0,0150 Wasser, entsprechend 6,17 p. C. Wasserstoff, und nach Abzug der 3 Wasserstoffatome des Ammoniaks = 5,05 p. C.

Es wurden also die Procente folgendermassen festgestellt:

	Gefunden.						Berechnet.
C	= 61,77	C_{50}	= 300	61,73	C_{50}	= 300	61,97
H	= 5,05	H_{24}	= 24	4,94	H_{22}	= 22	4,54
O	= 26,22	O_{16}	= 128	26,34	O_{16}	= 120	26,45
NH_3	= 6,96	$2NH_3$	= 34	6,99	$2NH^3$	= 34	7,04
	100,00		486	100,00		484	100,00

Piperinsaurer Baryt.

Dieses Salz entsteht durch Vermischen einer reinen Lösung von piperinsaurem Kali mit Chlorbaryum oder einem andern löslichen Barytsalz als weisser Niederschlag, der ein lockeres Pulver darstellt, während er unter dem Mikroskop betrachtet, aus sehr feinen Nadeln besteht. Dasselbe ist zwar etwas löslich in kochendem Wasser und fällt beim Erkalten wieder heraus; diese Löslichkeit kann aber nicht zu seiner Reinigung benutzt werden, da sie zu gering ist (1 Th. bedarf wenigstens 5000 Th. Wasser zur Lösung) und hierbei eine theilweise Zersetzung des Salzes stattzufinden scheint.

Es wurde daher zur Analyse das Salz durch Vermischen einer reinen Lösung von piperinsaurem Kali mit

Chlorbaryum und sorgfältiges Auswaschen des Niederschlags dargestellt. Die Analyse selbst wurde mit der im luftleeren Raume bei 100° getrockneten Substanz auf die gewöhnliche Weise ausgeführt.

I, 0,2142 Grm. Substanz gaben 0,4010 Kohlensäure und 0,0730 Wasser.

II. 0,1546 Grm. Substanz gaben durch Glühen mit Schwefelsäure 0,0595 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 25,29 p. C. Baryt.

III. 0,4007 Grm. Substanz gaben durch Glühen 0,1377 Grm. kohlensauren Baryt, entsprechend 0,1154 Grm. oder 26,32 p. C. Baryt.

Daher die procentische Zusammensetzung:

	Gefunden. I.	Gefunden. II.	Berechnet.					
C	= 51,05	51,05	C_{50}	= 300	51,09	C_{50}	= 300	51,26
H	= 3,78	3,78	H_{22}	= 22	3,75	H_{20}	= 20	3,41
O	= 19,88	18,85	O_{14}	= 112	19,07	O_{14}	= 112	19,14
BaO	= 25,29	26,32	2BaO	= 153,2	26,09	2BaO	= 153,2	26,19
	100,00	100,00		587,2	100,00		585,2	100,00

Piperinsaurer Kalk.

Wird eine Lösung des Kalisalzes mit Chlorcalcium vermischt, so fällt das Kalksalz in Form von feinen Nadeln heraus. Dasselbe ist in heissem Wasser etwas löslicher, als das Barytsalz, konnte aber dennoch auch durch Umkrystallisiren nicht vollkommen rein erhalten werden.

Die Analysen ergaben:

I. 50,07 p. C. Kohlenstoff, 4,10 p. C. Wasserstoff und 12,03 p. C. Kalk.

II. 52,62 p. C. Kohlenstoff, 3,96 p. C. Wasserstoff und 21,50 p. C. Kalk, worauf sich keine Formel bauen lässt.

Piperinsaurer Strontian und *piperinsaure Thonerde* verhalten sich ähnlich dem Barytsalz.

Beim Versetzen des Kalisalzes mit löslichen Strontian- und Thonerdesalzen entstehen sie als voluminöse weisse Niederschläge.

Piperinsaure Magnesia.

Das gelöste Kalisalz giebt, mit Chlormagnesium vermischt bei mässiger Verdünnung sogleich keinen Nieder-

schlag; erst nach einigen Tagen scheiden sich feine, 1 Centimeter lange Nadeln des Magnesiasalzes aus; in concentrirten Lösungen bildeten sich diese Nadeln sogleich; jedoch erhielten wir sie nicht in zur Analyse hinreichender Menge.

Piperinsaures Zinkoxyd,

erhalten durch Versetzen des Kalisalzes mit Chlorzink, bildet einen gelblichweissen, käsigen Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist.

Piperinsaures Manganoxydul,

krystallisirt in Form von kleinen, seideglänzenden Plättchen von gelblicher Farbe.

Piperinsaures Eisenoxydul

entsteht als gelblich weisser Niederschlag, der sich bald oxydirt und die Farbe der Eisenoxydsalze annimmt.

Piperinsaures Kobaltoxydul

ist von rosenrother Farbe, ohne deutliche Krystallform.

Piperinsaures Nickeloxyd

bildet einen hellgrünen, voluminösen, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

Piperinsaures Cadmiumoxyd

erscheint als weisser pulvriger Niederschlag.

Piperinsaures Bleioxyd

bildet einen gelblichen Niederschlag, der beim Erhitzen sich etwas löst, und beim Erkalten als krystallinisches Pulver weiss herausfällt.

Piperinsaures Kupferoxyd

wird erhalten, wenn man eine Lösung von reinem piperinsaurem Kali mit schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt. Der Niederschlag vermehrt sich ausserordentlich durch Zufügen einiger Tropfen Ammoniak, und besteht aus sternförmigen Gruppen äusserst feiner, himmelblauer Nädelchen. Dieses Salz zeigt keine einfache Zusammensetzung; es scheint

ein basisches Salz zu sein, welches am besten mit der Formel $C_{100}H_{39}O_{23} + 9CuO$ übereinstimmt. Es wäre ein basisches Salz, in welchem 9 Atome Wasser von 2 Atomen der Säure durch 9 Atome Kupferoxyd ersetzt werden. Doch stimmt auch bei dieser Annahme die Formel nicht ganz genau mit den gefundenen Werthen. Die Analyse ergab nämlich in 0,3555 Grm. Substanz: 0,6475 Kohlensäure und 0,1178 Wasser und die Kupferbestimmungen ergaben 31,58 und 31,29 p. C. Kupferoxyd. Daher die Zusammensetzung:

	Gefunden.		Berechn.	
C	= 49,67	C_{100}	= 600	50,60
H	= 3,68	H_{39}	= 39	3,29
O	= 15,36	O_{23}	= 184	15,56
CuO	= 31,29	9CuO	= 360	30,55
	100,00		1183	100,00

Piperinsaures Quecksilberoxydul

entsteht als weisser Niederschlag, der sich bei Zusatz von Ammoniak reducirt und

Piperinsaures Quecksilberoxyd

als gelblichweisser Niederschlag, der bei Zusatz von Kali in Quecksilberoxyd übergeht.

Goldverbindung?

Beim Vermischen von möglichst neutraler Goldchloridlösung mit piperinsaurem Kali entsteht ein gelblichweisser Niederschlag, aus dem sich alsbald metallisches Gold abscheidet.

Piperinsaures Silberoxyd.

Auch dieses Salz wird durch Fällung von piperinsaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten; es stellt ein farbloses, kaum krystallinisches Pulver dar, welches sich im trocknen Zustande am Lichte nur langsam schwärzt. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Da das piperinsaure Kali Spuren von Salzsäure enthielt, versetzte man die Lösung des Salzes zuerst mit soviel salpetersaurem Silberoxyd, dass die ganze Menge

des Chlors als Chlorsilber gefällt werden musste, filtrirte ab und versetzte nun das Filtrat mit salpetersaurem Silberoxyd. Der Niederschlag wurde ausgewaschen, bei 100° getrocknet und analysirt:

I. 0,3497 Grm. Substanz gaben 0,5530 Kohlensäure und 0,0905 Wasser.

II. 0,3965 Grm. Substanz gaben 0,6358 Kohlensäure und 0,1061 Wasser.

III. 0,2428 Grm. Substanz gaben 0,3865 Kohlensäure und 0,0660 Wasser.

IV. 0,3497 Grm. Substanz gaben durch Glühen 0,1165 metallisches Silber, entsprechend 0,1251 Silberoxyd = 35,78 p. C. der Substanz.

V. 0,2302 Grm. gaben 0,0758 metallisches Silber, entsprechend 0,8140 oder 35,36 p. C. Silberoxyd.

Daraus ergeben sich die Procente:

C	= 43,12	43,73	43,41
H	= 2,87	2,97	3,21
O	= 18,23	17,94	18,02
AgO	= 35,78	35,36	35,36
	100,00	100,00	100,00

Nach der angenommenen Formel sollten sich aber ergeben:

C_{50}	= 300	45,04
H_{22}	= 22	3,31
O_{14}	= 112	16,81
2AgO	= 232	34,84
	666	100,00

Diese Zahlen stimmen zu wenig mit den gefundenen Werthen überein; nimmt man aber 1 Atom Wasser mehr in diesem Salze an, so erhalten wir:

C_{50}	= 300	43,80	C_{50}	= 300	43,98
H_{24}	= 24	3,55	H_{22}	= 22	3,22
O_{16}	= 128	18,73	O_{16}	= 128	18,77
2AgO	= 232	33,92	2AgO	= 252	34,03
	684	100,00		682	100,00

Immerhin enthält das Salz mehr Silber, als der Formel entspricht, was vielleicht auf einem Rückhalte von salpetersaurem Silberoxyd, das sich nicht ganz auswaschen liess, beruht.

Piperinsaures Piperidin

bildet sich durch Auflösen der reinen Säure in einer concentrirten wässrigen Piperidinlösung in der Hitze; in concentrirteren Lösungen scheidet sich das Salz als dichter Krystallbrei ab, bei grösserer Verdünnung in Form von blättrigen farblosen Krystallen von prachtvollem Seidenglanze. Auch dieses Salz verliert bei längerem Stehenlassen an der Luft oder über Schwefelsäure einen kleinen Theil seines Piperidins, wie das Ammoniaksalz sein Ammoniak verliert, so dass es sich dann nicht mehr vollständig in Wasser löst und an der Oberfläche eine gelbliche Farbe annimmt. Beim Erhitzen bis 120° schmilzt das Salz, ohne eine Veränderung der Zusammensetzung zu erleiden; über dieser Temperatur entwickelt sich Piperidin und ohngefähr bei der gleichen Temperatur, wie das Ammoniaksalz, zersetzt sich auch das Piperidinsalz vollständig. Wird das Salz längere Zeit einer Temperatur von 150° ausgesetzt, so wird es theilweise in Wasser unlöslich; dagegen löst es sich augenblicklich in Aetzkali und bei Zusatz einer Säure fällt die Piperinsäure unverändert heraus.

Es gelang auf diesem Wege nicht, ein Amid darzustellen. Behandelt man das Salz mit Fünffach-Chlorphosphor, so erhält man, wie bei reinem Piperin, oder auch der Piperinsäure, eine zuerst orangegelbe, dann unter Erhitzung zinnoberroth werdende Masse, welche beim Auflösen in Wasser einen der Säure ähnlichen Körper abscheidet. Derselbe löst sich in Kali unter Piperidingeruch und bei Zusatz von Salzsäure fällt ein gelber, der Piperinsäure ähnlicher Körper heraus. Wir hatten gehofft, auf diesem Wege ein Amid der Piperinsäure, vielleicht Piperin zu erhalten, was also nicht gelang.

Behufs der Bestimmung der Menge des Piperidins wurde das Salz in absolutem Alkohol, da das Platindoppelsalz in diesem so gut wie unlöslich ist, unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure gelöst, mit Platinchlorid versetzt, filtrirt, getrocknet und geglüht. Die Elementaranalyse wurde erst 8 Tage *später*, während welcher Zeit das Salz

über Schwefelsäure gestanden hatte und etwas gelb geworden war, vorgenommen, weshalb die Menge des Kohlenstoffs etwas zu gering gefunden wurde.

Es gaben nämlich:

0,4487 Grm. Substanz 1,0840 Kohlensäure, entsprechend 66,11 p. C. Kohlenstoff und 0,2945 Wasser, entsprechend 7,29 p. C. Wasserstoff.

0,2770 Grm. Substanz gaben 0,0860 Platin, entsprechend 26,75 p. C. Piperidin.

	Berechn.				Gefund.
C_{70} = 420	67,69		C_{70} = 420	67,52	66,11
H_{44} = 44	7,12		H_{46} = 46	7,39	7,29
O_{16} = 128	20,66		O_{16} = 128	20,58	
N_2 = 28	4,53		N_2 = 28	4,51	
620	100,00		622	100,00	

1 Atom Piperinsäure	= 452(450)	72,67	
2 „ Piperidin	= 170	27,33	26,75
	622(620)	100,00	

Die Resultate würden genauer mit der Berechnung stimmen, wenn man in dem Salze 1 Atom Wasser mehr annehmen würde. Die Formel $C_{70}H_{46}O_{16}N_2 + HO$ fordert nämlich 65,82 p. C. Kohlenstoff, 7,21 p. C. Wasserstoff und 26,64 p. C. Piperidin. Da aber dasselbe beim Trocknen kein Wasser verliert, halten wir diese Annahme nicht für gerechtfertigt.

Piperinsaures Aethyloxyd

wird erhalten, wenn man Jodäthyl längere Zeit auf piperinsaures Kali in der Siedhitze einwirken lässt; die Bildung erfolgt schwierig und wird durch Zusatz von absolutem Alkohol sehr befördert. Um den Aether abzuscheiden, versetzt man, nachdem das überschüssige Jodäthyl verdunstet ist, die weingeistige Flüssigkeit mit viel Wasser und fügt etwa das doppelte Volum der angewandten alkoholischen Lösung Aether hinzu. Es bilden sich zwei Schichten, deren Trennung durch Zusatz von einigen Tropfen Aetzkali erleichtert wird. Das piperinsaure Aethyloxyd bleibt in Aether gelöst; man trennt die ätherische Lösung durch die Pipette von der wässrigen Flüssigkeit, wäscht dieselbe mit etwas Wasser ab und lässt den Aether verdunsten.

Der piperinsaure Aether bleibt in farblosen Krystallschuppen zurück. Derselbe scheint, soweit wir bei der geringen Menge von Material beobachten konnten, nicht flüchtig zu sein, sondern zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Verbreitung eines abscheulichen Akroleïngeruchs.

Der Schmelzpunkt liegt bei 70—72°.

Die Analysen dieser verschiedenen Salze scheinen uns die Formel $C_{50}H_{24}O_{16}$ oder $C_{50}H_{22}O_{16}$ zu begründen. Ob H_{22} oder H_{24} der wahre Ausdruck für den Wasserstoffgehalt ist, kann wohl nur durch das weitere Studium der Umsetzungen der Säure entschieden werden. Die einzige noch ausserdem aus den Analysen möglicherweise abzuleitende Formel $C_{26}H_{12}O_{8}$ weicht zu sehr von den erhaltenen Resultaten ab, als dass sie in Betracht kommen könnte. Die Schwierigkeit bei der Reinigung der Salze ist gewiss der Grund der bei einigen nicht vollständigen Uebereinstimmung der Analysen mit der Berechnung. Dieselbe liegt darin, dass man zum Auswaschen nur Wasser anwenden kann, da Säuren und Alkohol deren Zusammensetzung ändern.

Wir haben unsern Berechnungen die Annahme zu Grunde gelegt, dass die Säure eine zweibasische sei, weil, wenn man sie als einbasisch betrachtet, der Kohlenstoff durch die ungerade Zahl 25 repräsentirt würde und wir die Ansicht theilen, dass der Kohlenstoff nur in geraden Atomzahlen in organischen Verbindungen auftrete; wir müssen aber gestehen, dass kein weiterer Grund für die zweibasische Natur der Säure spricht.

Nimmt man die Formel $C_{50}H_{22}O_{16}$ als den richtigen Ausdruck der Zusammensetzung der Säure an, so stellt sich eine sehr einfache Beziehung derselben zum Piperin heraus.

Zieht man nämlich von einem Atom Piperin unter Voraussetzung der Richtigkeit der von Werthheim für dasselbe aufgestellten Formel $C_{70}H_{37}N_{2}O_{10}$ zwei Atome Piperidin ab, so erhält man:

$$
\begin{array}{rl}
\text{Piperin} & = C_{70}H_{37}N_2O_{10} \\
-\ 2\ \text{At. Piperidin} & = C_{20}H_{22}N_2 \\
\hline
 & = C_{50}H_{15}\quad O_{10}
\end{array}
$$

Hat der Körper bei seinem Zerfallen 6 Atome Wasser aufgenommen, so drückt dieser Rest die Zusammensetzung der Piperinsäure minus 1 Atom Wasserstoff aus: $C_{50}H_{15}O_{10} + 6HO = C_{50}H_{22}O_{16} - H$. Abstrahirt man von dem einen Atom Wasserstoff, so erscheint demnach das Piperin als Imid des piperinsauren Piperidins, welches selbst wieder als Basis auftreten kann. Es lässt sich als Ammoniumoxyd betrachten, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch die noch unbekannten Radikale des Piperidins ersetzt sind, während die beiden andern Atome Wasserstoff durch die Wasserstoffverbindung des Radikals der Säure $C_{25}H_9O_4$ substituirt werden. Die Säure selbst entsteht daraus durch Aufnahme von 3 Atomen Wasser und 1 Atom Sauerstoff des Ammoniumoxyds. Es lässt sich also die Zusammensetzung des Piperins durch folgende Bezeichnung ausdrücken, wobei wir durch A und B die beiden unbekannten Radikale des Piperidins, deren Summe $C_{10}H_{10}$ ist, bezeichnen:

$$
\begin{matrix} H \\ NHO \\ H \\ H \end{matrix}
\qquad
N \left\{ \begin{matrix} \left.\begin{matrix} A \\ B \end{matrix}\right\} = C_{10}H_{10} \\ \left.\begin{matrix} C_{25}H_8O_4 \\ H \end{matrix}\right\} = C_{25}H_9O_4 \end{matrix} \right\} O.
$$

Die Zersetzung durch weingeistiges Kali wird dann einfach folgende:

$$
N \left\{ \begin{matrix} \left.\begin{matrix} A \\ B \end{matrix}\right\} = C_{10}H_{10} \\ \left.\begin{matrix} C_{25}H_8O_4 \\ H \end{matrix}\right\} = C_{25}H_9O_4 \end{matrix} \right\} O + 3HO =
$$

$$
= N \left\{ \begin{matrix} \left.\begin{matrix} A \\ B \end{matrix}\right\} = C_{10}H_{10} \\ H \end{matrix} \right\} + (C_{25}H_8O_4)O + 3HO
$$

$$
= C_{10}H_{11}N + C_{25}H_{11}O_8.
$$

Da wir die Säure als zweibasische betrachten, so muss der ganze Ausdruck verdoppelt werden, was schon deshalb nothwendig ist, weil die Formel des Piperins nicht $C_{35}H_{19}NO_5$, sondern $C_{70}H_{38}N_2O_{10}$ ist.

Hierbei ist angenommen, dass das Piperin 1 Atom Wasserstoff mehr enthalte, als Werthheim darin annimmt. Dies wird nicht unwahrscheinlich, wenn man bedenkt, dass sich Werthheim's Formel nur auf die Analysen des Platindoppelsalzes stützt; dass derselbe bei mehreren dieser Analysen sogar über 4 Atome Wasserstoff, in Procenten ausgedrückt, mehr erhielt, als seine Formel fordert. Werthheim erhielt nämlich Schwankungen von 5,05 bis 5,48 p. C., während 1 Atom Wasserstoff durch 0,134 repräsentirt wird und 37 Atome 4,93 Wasserstoff fordern. Wir stellen die beiden Berechnungen neben einander:

C_{70}	54,46	C_{70}	420	54,40
H_{38}	4,93	H_{39}	39	5,05
Pt	12,79	Pt	98,6	12,77
N_2	3,68	N_2	28	3,62
Cl_3	13,77	Cl_3	106,5	13,79
O_{10}	10,37	O_{10}	80	10,37
	100,00		772,1	100,00

Hierzu kommt, dass in der Werthheim'schen Formel die Summe des Stickstoffs und des Wasserstoffs nicht durch eine gerade Zahl ausgedrückt wird, was mit den Ansichten vieler Chemiker nicht übereinstimmt.

Noch einfacher gestaltet sich die Zersetzung, wenn man die mit den Analysen Regnault's und Laurent's vollständig übereinstimmende Formel $C_{70}H_{40}N_2O_{12}$ für das Piperin zu Grunde legt. Man hat dann den Typus $2NH_4O$ bei den oben gewählten Bezeichnungen in folgender Weise repräsentirt:

$$N \left\{ \begin{matrix} \left.\begin{matrix} A \\ B \end{matrix}\right\} = C_{10}H_{10} \\ \left.\begin{matrix} C_{25}H_9O_5 \\ H \end{matrix}\right\} = C_{25}H_{10}O_5 \end{matrix} \right\} O + 2HO = C_{10}H_{11}N + C_{25}H_{11}O_8.$$

Wir geben der letzteren Ansicht ihrer Einfachheit wegen den Vorzug.

Es lässt sich endlich nicht läugnen, dass die Zersetzung sich auch in der Weise ausdrücken liesse, dass hiebei eine Wasserstoffaufnahme stattfände, wofür allerdings die Bildung des Benzoylalkohols aus Bittermandelöl durch die Einwirkung des weingeistigen Kalis eine Analogie bieten würde; die Bildung von Aldehydharz könnte damit in Zusammenhang stehen.

Die Entscheidung dieser Frage muss ferneren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Dieselbe könnte gelöst werden, wenn es gelänge, das Piperin aus dem piperinsauren Piperidin zu regeneriren und zu diesem Zweck namentlich wurde dieses Salz, wie oben beschrieben, einer höhern Temperatur ausgesetzt und mit Phosphorchlorid behandelt. Ferner vermischte man das durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Piperinsäure erhaltene Produkt mit Piperidin und hiebei bildete sich ein noch näher zu untersuchender Körper, der wenigstens in den Löslichkeitsverhältnissen dem Piperin sehr nahe steht; er ist nämlich unlöslich in Wasser und Kalilauge, löslich in concentrirter Salzsäure sowie in Alkohol und Aether.

Vergleicht man mit der Piperinsäure die von Wertheim erhaltenen Körper, so erscheint es wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung des Kalihydrats in hoher Temperatur die Piperinsäure, die sich gewiss zuerst abschied, eine weitere Zersetzung erlitten hat, und dass sein stickstoffhaltiger Körper ein Uebergangsprodukt von zufälligen Eigenschaften ist.

Die Behandlung der Alkaloïde mit weingeistigem Kali scheint uns ein wichtiges Mittel darzubieten, um über deren Constitution Aufschluss zu erhalten. Vorläufige Versuche mit andern Alkaloïden, namentlich Cinchonin, zeigen, dass bei deren Zersetzung durch weingeistige Kalilösung andere Resultate erhalten werden, als durch das Schmelzen derselben mit Alkalien. Da die Einwirkung eine weniger eingreifende ist, so lässt sich hoffen, dass auch die Produkte in einfacherer Beziehung zu den Körpern, aus denen sie entstanden sind, stehen werden.

X.

Ueber einige Zersetzungsprodukte des Cinchonins.

Von

Professor **v. Babo.**

(Im Auszuge aus den Ber. über die Verhandl. d. Ges. f. Beförd. d. Naturwissenschaften zu Freiburg i. B.)

(Der Verf. will die folgenden Versuche nur als Fragmente betrachtet wissen. Zur vollständigen Durchführung der Untersuchung fehlte das Material.)

I. Zersetzung des salpetersauren Cinchonins durch die galvanische Säule.

Schon vor längerer Zeit gelangten bekanntlich Frankland und Kolbe durch Zersetzung des essigsauren und baldriansauren Kalis zu Resultaten, welche einen wichtigen Aufschluss über die Constitution der Essigsäure und Baldriansäure gaben. Es lag nahe, zu versuchen, ob nicht ein Alkaloïd, wenn es durch Auflösen in einer Säure leitend gemacht wird, eine ähnliche einfache Zersetzung, welche zu einem Schluss auf seine Constitution berechtige, erleide.

Nachdem ich zuerst einen Versuch mit schwefelsaurem Cinchonin gemacht hatte, der ungünstig ausfiel, da auch nach acht Stunden lang fortgesetzter Einwirkung einer aus 6 Bunsen'schen Elementen bestehenden Batterie fast alles Cinchonin unzersetzt geblieben war, versuchte ich die Anwendung des salpetersauren Salzes dieser Base.

Das salpetersaure Cinchonin mit so viel Salpetersäure versetzt, dass der Strom hindurchging und sich deutliche Gasentwicklung zeigte, erlitt viel rascher eine Zersetzung, welche sich durch sehr bald eintretende Bräunung und veränderte Eigenschaften der daraus durch Kali erhaltenen Niederschläge kund gab.

Der Apparat, dessen ich mich zu diesen Versuchen bediente, stimmt im Wesentlichen mit dem von Kolbe angegebenen überein (Liebig's Ann. LXIX, S. 259 u. 61), nur mussten die Dimensionen viel kleiner sein, als bei jenem, da man sonst zu grosse Quantitäten von salpetersaurem Cinchonin anwenden muss. Der Thoncylinder hatte 8" Höhe und 1/2" Durchmesser im Licht; die obere Hälfte war glasirt, um die Gase getrennt auffangen zu können. Die Elektroden waren zusammengerollte Platinplatten von etwa 8□" Oberfläche, der äussere Cylinder von Glas hatte 1" Durchmesser. Zu einem Versuche wurden etwa 30 Grm. Cinchonin in Salpetersäure gelöst und in beide Cylinder so vertheilt, dass etwa 1/2" des glasirten Theils des Thoncylinders in die Flüssigkeit tauchte. Die Anordnung der Gasentwicklungs- und Einguss-Röhre zur Erneuerung der Flüssigkeit, so wie die der Leitungs-Drähte entsprach vollkommen der des Kolbe'schen Apparats.

Das Ganze wurde mit 6 Paaren einer Bunsen'schen Batterie verbunden. Nach kurzer Zeit trat Bräunung der Flüssigkeit, welche sich etwa auf 40° erwärmt hatte, ein, während sich Gase in reichlicher Menge entwickelten, welche in verschiedenen Perioden des Processes untersucht, eine sehr wechselnde Zusammensetzung zeigten, ohne dass eine Zunahme des einen oder andern Bestandtheils constant mit dem Fortgang des Processes zu beobachten war. Der Hauptbestandtheil des am Kupferpol aufgesammelten Gases war Sauerstoff, dem sich nach einer Stunde viel Kohlensäure beimischte; diese verschwand, vermehrte sich aber später wieder; ausser etwas Dampf von Untersalpetersäure oder Stickoxyd konnte hier kein weiteres Gas entdeckt werden. Das am Zinkpol aufgefangene Gas bestand aus Wasserstoff, dem sich bisweilen etwas Ammoniak beimengte, und wechselnden Mengen von Stickgas.

Die Analysen dieser Gase ergaben also kein constantes Verhältniss, sondern ein Gemenge von Produkten, die höchst wahrscheinlich secundären Zersetzungen ihre Entstehung verdankten.

Die Einwirkung der Säule wurde 24 Stunden unterhalten und der Cylinder während dieser Zeit durch eine Weingeistlampe und Wasserbad auf einer Temperatur von 50° erhalten. Mehrmals hörte die Gasentwicklung ganz auf und konnte nur durch Eingiessen einiger Tropfen Salpetersäure wieder in Gang gesetzt werden, da die Flüssigkeit ihre Leitungsfähigkeit verloren hatte. Nach Verlauf dieser Zeit wurde der Apparat auseinander genommen und die in ihm enthaltenen Produkte untersucht. Die im äusseren Cylinder, in welche der Kupferpol tauchte, enthaltene Flüssigkeit war vollkommen klar und dunkel weingelb gefärbt; dieselbe zeigte beim Verdünnen mit Wasser keine Trübung und hinterliess beim Verdampfen einen Syrup, aus welchem sich nach längerer Zeit Krystalle von salpetersaurem Cinchonin absetzten. Mit Kali gefällt gab sie einen bräunlichen Niederschlag, der in Alkohol gelöst, mit Thierkohle entfärbt, die Reactionen des Cinchonins zeigte, und in salzsaurer Lösung mit Chlorplatin ein Salz lieferte, welches im Platingehalt mit dem des gewöhnlichen Cinchonins übereinstimmte.

0,391 Substanz lieferten 0,106 Platin, entsprechend 27,3 p. C. Die Formel von Laurent, welche für das Platinsalz von Hlasiwetz bestätigt wurde, fordert 27,4 p. C.

Die von dem Cinchonin abfiltrirte Lösung zur Trockne verdampft hinterliess einen etwas bräunlich gefärbten Salpeter, dessen Verhalten auf Platinblech zeigte, dass ihm nur eine äusserst geringe Menge organischer Substanz beigemengt sein konnte. Derselbe wurde bisher nicht weiter untersucht.

Die der Einwirkung des Zinkpols ausgesetzte Flüssigkeit hatte wesentliche Veränderungen erlitten. Es hatte sich nämlich eine bedeutende Menge einer harzartigen Masse ausgeschieden, welche im Wasser schwer löslich, von Weingeist mit Leichtigkeit aufgenommen wurde; eben so löste sie sich in Salpetersäure. Die Flüssigkeit selbst war tief rothbraun gefärbt und konnte leicht von dem Harze abgegossen werden; sie wurde mit Kali gefällt und lieferte einen Niederschlag, der schon beim gelindesten Erwärmen der Flüssigkeit zusammenballte. Zugleich be-

merkte man starken Geruch nach Ammoniak, Bräunung eines darüber gehaltenen Curcumapapiers und weisse Nebel an einem mit Salzsäure befeuchteten Glasstabe.

Bei etwas stärkerem Erhitzen, jedoch nicht bis zum Kochen, trat deutlich der charakteristische Geruch des Chinolins hervor. Die Flüssigkeit wurde von der zusammengeballten Masse abgegossen und in einer Retorte bei 115^0 eingedampft; in der Vorlage sammelte sich eine schwach alkalisch reagirende, etwas trübe Flüssigkeit, auf welcher einige Oeltröpfchen schwammen; dieselbe roch deutlich nach Chinolin, das auch mit vollkommener Sicherheit durch die später anzuführende Reaction mit schwefelsaurem Aethyloxyd erkannt wurde. Die in der Retorte zurückgebliebene Salzmasse in Wasser gelöst, durch Salpetersäure neutralisirt, zeigte folgende Reactionen: sie war leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, fällte neutrales essigsaures Bleioxyd, reducirte Quecksilber- und Silber-Salze. Reactionen, welche auf ein Aldehyd oder Ameisensäure deuten konnten. Um dies zu entscheiden, wurde die Salzmasse mit möglichst wenig Wasser, dem ein gleiches Volumen Alkohol zugefügt war, ausgezogen, um das ameisensaure Kali von dem grössten Theil des Salpeters zu trennen.

Ein Aldehyd war schon deshalb unwahrscheinlich, weil dieses durch die vorhergehende Behandlung mit Kali hätte zerstört werden müssen.

Die Lösung des Salzes zur Trockne verdampft und unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure destillirt, lieferte ein saures Produkt, welches mit Silberoxyd-Ammoniak einen sehr schönen Metallspiegel hervorbrachte. Ein anderer Theil in einem geeigneten Apparat mit concentrirter Salpetersäure erhitzt, lieferte Kohlensäure, die durch Barytwasser erkannt wurde. Ein dritter Theil des Salzes entwickelte beim Erhitzen mit absolutem Alkohol und Schwefelsäure den charakteristischen Geruch des Ameisenäthers.

Gerne würde ich diesen Reactionen noch die Analyse eines ameisensauren Salzes hinzugefügt haben, allein das Material war erschöpft; jedoch scheinen mir die Reactionen die Gegenwart der Ameisensäure hinlänglich zu erweisen.

Die Untersuchung der harzartigen Alkaloïde, welche der Masse nach den grössten Theil der Zersetzungsprodukte des Cinchonins ausmachen, gelang bis jetzt nicht vollständig.

Das Auftreten von Chinolin und Ameisensäure unter den auf diesem Wege erhaltenen Zersetzungsprodukten des Cinchonins scheint mir für die Constitution dieses Körpers nicht ohne Bedeutung zu sein. Es erscheint darnach das Cinchonin als eine gepaarte Verbindung von Chinolin mit einer Methyl- oder Formyl-Verbindung (wie diess Wertheim auch für das Chinin nachgewiesen hat, Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXIII, 210); welche dieses sein könnte, lässt sich natürlich nicht entscheiden.

Die Erklärung des Zusammenhangs zwischen dem Cinchonin und den daraus erhaltenen Körpern muss sich an die Ansicht über die empirische Formel dieser Körper anlehnen. Leider giebt aber die Analyse derselben allein nicht hinreichende Sicherheit.

Wir haben für das Cinchonin nicht weniger als 3 Formeln: die Formel von Liebig, welche auch von Hlasiwetz für einige Arten von Cinchonin bestätigt wurde: $C_{20}H_{11}NO$; ferner die Formel von Hlasiwetz $C_{20}H_{12}NO$ für einige andere Arten, und endlich die aus dem Platin-Doppelsalz abgeleitete von Laurent: $C_{38}H_{22}N_2O_2$. Wäre die Formel von Liebig unter diesen die richtige für das von mir benutzte Cinchonin, so ergäbe sich ein sehr einfacher Zusammenhang zwischen Cinchonin und Chinin. — Beide verhielten sich wie Holzäther und Holzgeist zu einander.

$$\text{Cinchonin} = C_{18}H_8N, C_2H_3O = C_{20}H_{11}NO.$$
$$\text{Chinin} = C_{16}H_8N, C_2H_4O_2 = C_{20}H_{12}NO_2.$$

Nach den andern Formeln liesse sich die Zersetzung nicht so einfach erklären.

II. Zersetzung des salzsauren Cinchonins.

In der Hoffnung, dass die Oxydationsprodukte, welche bei der Zersetzung des salzsauren Salzes durch die Säule erhalten werden, einfacher seien als jene, welche man bei der Zersetzung des salpetersauren Salzes erhält, und welche jedenfalls einer sehr complicirten Reaction ihre Entstehung

verdanken, versuchte ich auch die Zersetzung jenes Salzes. Der Versuch wurde auf gleiche Weise angestellt wie oben. Es entwickelte sich nur Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff gasförmig und in der Flüssigkeit bildeten sich sehr bald Krystalle von dem von Laurent beschriebenen Chlor-Cinchonin. Sie waren schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und besonders letztere Lösung färbte sich beim Abdampfen fast immer rothbraun. Aus Wasser krystallisirte die Substanz wieder in blättrigen Krystallen; das salzsaure Salz mit Kali gefällt und sorgfältig ausgewaschen gab beim Schmelzen mit salpetersaurem Silberoxyd eine bedeutende Menge von Chlorsilber. Ein quantitativer Versuch lieferte in 0,375 Substanz 143,5 AgCl = 23,3 p. C. Cl.

Die Analyse beweist, dass der Körper ein Gemenge aus Laurent's Mono- und Bi-Chlor-Cinchonin war. Nimmt man an, es seien darin ein Theil Bichlorcinchonin und 1,86 Monochlorcinchonin enthalten gewesen, so stimmt die Analyse damit überein. Die Zersetzung des salzsauren Chinolins durch die Säule erscheint demnach als secundäre Wirkung des aus der Zersetzung der Salzsäure entstehenden Chlors auf das Cinchonin (analog der Bildung des sogenannten Chlorstickstoffs bei Zersetzung einer warmen Salmiaklösung durch die Säule), wodurch, wie Laurent zeigte, die Substitution eines oder zweier Aequivalente Wasserstoff im Cinchonin durch Chlor erfolgt. Sie macht es mehr als wahrscheinlich, dass auch die Zersetzung des salpetersauren Cinchonins in ähnlicher Weise zu deuten ist.

III. Darstellung der Irisine.

Die bei den beschriebenen Zersetzungen erhaltenen Resultate bestimmten mich, einige Versuche anzustellen, ob nicht durch Einwirkung von Methylverbindungen auf Chinolin dem Cinchonin isomere oder ähnliche Körper oder dieses selbst erhalten werden könnte. Gelang dies bis jetzt auch nicht, indem weder durch Einwirkung des Holzgeistes in höherer Temperatur auf Chinolin, noch durch Kochen des blausauren Chinolins mit Salzsäure eine derartige Umsetzung erfolgte, so führte doch die Einwir-

kung des neutralen schwefelsauren Methyloxyds auf Chinolin zur Entdeckung einer Verbindung, welche sich den schönsten Körpern der organischen Chemie anschliesst. Leider kann ich von ihr nur eine sehr unvollständige Beschreibung geben, da die Materialien an sich schwer aufzutreiben sind und die neue Verbindung nur in äusserst geringer Menge auftritt.

Vor einer Reihe von Jahren erhielt Dumas durch Einwirkung von Ammoniak auf neutrales schwefelsaures Methyloxyd das Sulfomethylan, welches nach Löwig als eine Verbindung von Sulfamid mit Holzgeist angesehen werden kann. Wie dieser Körper durch Kali zersetzt werde, war, als der Versuch angestellt wurde, noch unbekannt; doch schien es nicht unwahrscheinlich, dass dabei eine gepaarte Basis auftreten würde. Bestätigte sich diese Voraussetzung durch den Versuch, so konnte man hoffen, dass auch bei der Einwirkung von schwefelsaurem Methyloxyd auf Chinolin eine dem Sulfomethylan ähnliche Verbindung entstehen werde, welche durch Zersetzung mittelst Kali ein gepaartes Alkaloïd liefern könne. Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung theilweise, zeigte aber sogleich, dass die Reaction keine so einfache sei, als man erwartet hatte.

Beinahe gleichzeitig mit diesen Versuchen veröffentlichte Strecker seine Arbeit über die Einwirkung des schwefelsauren Aethyloxyds auf Ammoniak, aus welcher hervorgeht, dass dabei eine neue Säure, welche bei ihrer Zersetzung durch Kali Aethylamin liefert, entstehe. Bei der Zersetzung des Dumas'schen Sulfomethylans hatte ich schon vor dem Bekanntwerden jener Arbeit Methylamin erhalten und dieses in der hiesigen Gesellschaft für Naturkunde mitgetheilt. Die Versuche Strecker's veranlassten mich, die von ihm angestellten Reactionen bei dem Sulfomethylan zu wiederholen, und es ergab sich, dass auch hier der Bildung des Methylamins die Bildung einer gepaarten Säure vorausgehe, deren Zusammensetzung jener der Säure Strecker's homolog ist, und als deren Ammoniaksalz das Sulfomethylan von Dumas zu betrachten ist.

Versetzt man die Lösung des Sulfomethylans mit Platinchlorid, so scheidet sich Platinsalmiak ab; trennt man diesen durch Filtration, entfernt das überschüssige Chlorplatin durch Chlorkalium und destillirt die Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von Aetzkali, so geht Methylamin über.

Beim Zusammenbringen von schwefelsaurem Methyloxyd und Chinolin entstand sogleich bedeutende Temperaturerhöhung; doch musste die vollständige Vereinigung der beiden ölartigen Körper durch Erhitzen unterstützt werden. Mehrmals entwickelte sich dabei Holzgeist- und Holzätherdampf, jedoch nicht immer. Es bleibt deshalb zweifelhaft, ob das Auftreten dieser Körper durch die Reaction bedingt oder zufällig war. Das Produkt ist eine in Wasser lösliche Flüssigkeit, aus der sich nach einiger Zeit einzelne Krystalle absetzten. Aus Mangel an Material konnten dieselben nicht näher untersucht werden, sind aber sicher ein Salz einer gepaarten Sulfamid-Säure. Dieselben bildeten sich nur bei Ueberschuss von schwefelsaurem Methyloxyd.

Die Flüssigkeit sogleich nach der Vereinigung beider Körper mit Aetzkali oder Baryt versetzt, trübte sich augenblicklich unter Ausscheidung von rothen, dann grün und violett werdenden Oeltröpfchen, welche sich nach kurzem Erhitzen in eine harzartige, wunderschöne violette Masse verwandelten. Dabei entweicht ein äusserst heftig und scharf riechender, dampfförmiger Körper, der auf die Nase einwirkend, heftigen Schnupfen mit längere Zeit anhaltendem gänzlichen Verlust des Geruchs und Geschmacks hervorbringt und eben so die Augen zu Thränen reizt. Dieser Körper lässt sich durch Destillation condensiren, verharzt aber, der Luft ausgesetzt, sehr rasch unter Bräunung.

Um den violetten Körper möglichst rein zu erhalten, wird er durch Filtration von der kalischen Lösung getrennt, in Wasser gelöst, mit so viel Schwefelsäure versetzt, dass die violette Farbe gerade verschwindet, und beinahe zur Trockne verdampft. Die Schwefelsäure wird

durch Barytwasser entfernt, wobei sich der Körper wieder mit violetter Farbe löst, worauf man das vierfache Volumen der Flüssigkeit an absolutem Alkohol zusetzt. Der in der von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit gelöste überschüssige Baryt wird durch Kohlensäure hinweggenommen, die nochmals filtrirte Lösung des Körpers bis fast zur Trockne verdampft und mit Aether ausgezogen; — der Rückstand ist ein violetter Körper, welcher auf dem Platinmesser unter Ausstossen von anilinartig riechenden Dämpfen verbrennt, ohne Asche zurückzulassen; in einer Röhre erhitzt, lässt er sich nicht ohne Zersetzung verflüchtigen.

In Wasser ist er mit dunkelrother, ins Blau spielender Farbe löslich; noch leichter wird er von Alkohol mit prachtvoll violetter bis rein indigoblauer Farbe aufgenommen, in Aether ist derselbe unlöslich. Die Lösungen können ohne Zersetzung zur Trockne verdampft und die trockene Substanz ohne Veränderung auf 150° erhitzt werden; nur löst sie sich dann langsamer in Wasser; sie stellt eine etwas zähe, violette, amorphe Masse von prachtvollem Kupferglanz dar; bleibt sie an der Luft stehen, so nimmt sie sehr bald eine schöngrüne Farbe an, und ist dann vollkommen einem Canthariden-Flügel an Glanz und Farbe ähnlich; wird sie aber wieder erhitzt, so nimmt sie unter Wasserverlust die violettbraune Farbe wieder an.

Bei durchfallendem Licht erscheint die Substanz in dünnen Schichten violett, der Farbe der Lösung in Alkohol gleich, in dickeren Schichten undurchsichtig. Die Farbe ist so intensiv, dass ein Tropfen einer weingeistigen Lösung, welcher etwa ein Milligramm trockener Substanz enthält, ein Kilogramm Wasser noch deutlich violett färbt; sie gleicht in dieser Beziehung der Substanz, welche von Playfair durch Einwirkung des Schwefelammoniums auf Nitroprussidnatrium erhalten wurde. Die Analyse der Farbenerscheinungen, welche Herr Prof. Müller nach der von ihm angegebenen Methode vornahm, ergab Folgendes.

Zerlegt man einen Sonnenstrahl, der durch eine concentrirte Lösung der Substanz in Alkohol geht, durch ein Flintglasprisma, so verschwinden aus dem Spectrum die

rothen, gelben, grünen, theilweise gegen das Grün zu die hellblauen und die violetten Strahlen vollständig.

Die orangefarbenen, blauen und indigblauen gehen vollständig hindurch. Bei Verdünnung mit Alkohol wächst das Orange gegen Roth, nicht gegen Gelb, das Blau gegen Grün, und erst bei starker Verdünnung gegen Violett. Bei Verdünnung mit Wasser dagegen wächst zwar das Orange gegen Roth nicht schneller als im vorigen Fall, aber gegen Gelb und Grün nimmt es rasch zu. Das Blau dagegen wächst langsamer gegen Grün und Violett und letzteres erscheint erst bei starker Verdünnung.

Die concentrirte Lösung in Wasser lässt die orangefarbenen, gelben, den gegen das Violett hin liegenden Theil der blauen und einen Theil der violetten Strahlen hindurchgehen, es verschwinden also Roth, Grün, das gegen Grün liegende Hellblau und das violette Ende des Spectrums. Beim Verdünnen mit Wasser wächst das Orange viel rascher gegen Roth, das Gelb gegen Grün, so dass dieses bald vollständig erscheint, während Hellblau noch gedeckt ist. Das Blau wächst viel langsamer gegen Grün und erst bei grosser Verdünnung gegen Violett.

Nimmt man an, es verhalte sich das Wasser gegen das Irisin als eine sehr schwache Säure, so findet dieses eigenthümliche Verhalten in dem Verschwinden der blauen Farbe durch Einwirkung der Säuren seine Erklärung.

Der Körper ist ein schwaches Alkaloid, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht: er löst sich in Säuren unter Veränderung seiner Farbe, welche in concentrirten Lösungen in Braun übergeht, in verdünnten vollständig verschwindet, durch Alkalien aber augenblicklich wieder hervorgerufen wird; die Lösungen lassen beim Verdampfen amorphe Rückstände, welche bei Anwendung von stärkeren Säuren aus Verbindungen der Säure mit der Base bestehen, während die essigsaure Lösung die Säure unter Wiederherstellung der violetten Farbe verliert; sogar kohlensaurer Baryt und Kalk stellen die blaue Farbe unter Entziehung der Säure wieder her.

Die möglichst neutrale salzsaure Lösung wird durch Quecksilberchlorid und Platinchlorid vollständig gefällt.

Die Niederschläge sind grau, ins Violette gehend und werden durch Kali unter Wiederherstellung der violetten Farbe zersetzt. In saurer Lösung mit Platinchlorid gekocht oder abgedampft wird der Körper zersetzt, ebenso durch Oxydationsmittel, Chlor, Eisenchlorid und Salpetersäure. Selbst durch Ueberschuss anderer Säuren wird der Körper rasch verändert.

Mit basischen Oxyden konnten keine Verbindungen hergestellt werden; dagegen wird der Körper durch concentrirte Kalilauge aus concentrirter Lösung in Säuren oder Wasser gefällt, und bildet einen flockigen, harzartig zusamnenballenden Niederschlag.

Die Eigenschaft des Körpers, in verdünnten Lösungen durch die geringste Menge freier Säure vollständig entfärbt zu werden, und die Wiederherstellung der Farbe durch kohlensaure Alkalien würde denselben zu einem schätzenswerthen Mittel bei alkalimetrischen und acidimetrischen Proben machen, wenn es gelänge, ihn auf wohlfeilere Weise zu erhalten. Das Erscheinen und Verschwinden der Farbe lässt sich nämlich viel schärfer beobachten als die Farbenveränderung bei *Lakmus* oder dem von Schwarz empfohlenen gallussauren Eisenoxyd.

Eine Reihe von Versuchen, welche in dieser Richtung von Herrn Keckais und mir angestellt wurden, ergaben bei Essigsäure bis auf $^1/_4$ p. C. übereinstimmende Resultate, wenn die Sättigung mit titrirtem Ammoniak in der Kälte vorgenommen und soviel einer concentrirten weingeistigen Lösung des Körpers zugesetzt wurde, dass die Farbe tief violett erschien, wozu etwa 2 Tropfen genügten. Auch kohlensaures Natron ergab bis auf $^1/_2$ p. C. übereinstimmende Resultate.

Das Farbenspiel dieser Verbindung bestimmte mich, dieselbe Irisin zu nennen, und da auch eine analoge, durch schwefelsaures Aethyloxyd erhalten, aufgefunden wurde, beide als Methyl- und Aethyl-Irisin zu unterscheiden.

Die Feststellung der Formel des Methyl-Irisins gelang bisher nicht, theils weil ich mir nur sehr kleine Quantitäten desselben zu verschaffen im Stande war, theils weil Produkte von verschiedener Bereitung nie gleiche Resul-

tate ergaben; doch stimmen einige Analysen nahezu mit der Formel: $C_{22}H_{14}N_2O_4$ überein.

Da bei der Darstellung des Methyl-Irisins die Darstellung des schwefelsauren Methyloxyds eine Schwierigkeit ist, welche noch neben dem hohen Preis des Chinolins die Gewinnung grösserer Mengen des Körpers hindert, so versuchte ich später einen analogen Körper durch Einwirkung des neutralen schwefelsauren Aethyloxyds auf Chinolin zu erhalten, um vielleicht durch diesen die Zusammensetzung des Methyl-Irisins kennen zu lernen. Allein auch jener Körper, der weiter unten beschrieben werden wird, gab in dieser Richtung bis jetzt keine entscheidenden Resultate.

Auch aus verhältnissmässig grossen Mengen schwefelsauren Methyloxyds und Chinolins erhält man nur sehr unbedeutende von reinem Methyl-Irisin, (30 Gramm Chinolin lieferten etwa 1 Gramm möglichst reines Produkt); es müssen also noch andere Produkte daneben auftreten, unter denen eine braune harzartige Substanz, welche ebenfalls ein schwaches Alkaloid zu sein scheint, ein Hauptprodukt ist. Da die Reinigung desselben nicht gelang, musste ich von seiner Untersuchung abstehen.

Ausser diesen Körpern entsteht bei der Reaction noch ein Kali- oder Barytsalz, welches die Reactionen der Methylschwefelsäure zeigt. Dieses Salz lässt sich bisweilen nur sehr schwer von dem Methyl-Irisin trennen; man muss dann das möglichst gereinigte Methyl-Irisin etwas über 150° erhitzen, wobei sich schwefelsaurer Baryt unter Abscheidung von bräunlich gefärbtem schwefelsauren Methyl-Irisin und Holzäthergas bildet; man löst nun den Rückstand in Alkohol und entfernt die Schwefelsäure durch kohlensauren Baryt.

Es lag nahe die Versuche über die Bildung des Irisins auch auf andere Basen und dem schwefelsauren Methyloxyd homologe Körper zu übertragen. Von Basen stand mir nur Anilin und Nikotin zu Gebote. Keines von beiden Alkaloiden lieferte mit schwefelsaurem Methyloxyd und Kali einen dem Irisin ähnlichen Körper. Anilin bildet damit eine krystallinische Masse, die wohl ein Salz einer

gepaarten Methyl-Anilin-Sulfo-Säure sein dürfte und diese liefert bei Behandlung mit Kali ein bräunliches öliges Alkaloid von dem Geruch des angewendeten Anilins. Mit Nicotin erhielt ich keine bestimmte Reaction.

Das schwefelsaure Aethyloxyd nach Wheterills Methode erhalten, bildet mit Chinolin den oben beschriebenen ganz analoge Produkte und ich hoffte durch sie zur Erklärung der oben angegebenen Erscheinungen zu gelangen. Jedenfalls beweist das Verhalten des schwefelsauren Aethyloxyds gegen Chinolin, dass das Chinolin bei der Bildung der Irisine eine wesentliche Rolle spielt, während das schwefelsaure Methyloxyd durch homologe Körper ersetzbar ist, wenn auch der ganze Vorgang der Bildung dieser Körper erst dann aufgeklärt werden kann, wenn deren Formeln festgestellt sind.

Zur Darstellung des Aethyl-Irisins wurden etwa $^3/_4$ ℥ Chinolin mit der doppelten Menge schwefelsauren Aethyloxyds vermengt und zum Kochen erhitzt, bis vollständige Vereinigung erfolgt war. Die Flüssigkeit brachte man sogleich in einem Kolben mit einem Ueberschuss sehr starker Kalilauge in Berührung, setzte denselben mit einem Kühlapparate in Verbindung und destillirte so lange über freiem Feuer unter beständigem Schütteln, bis die ausgeschiedene Aethyl-Irisinmasse eine violette, beinahe indigoblaue Farbe angenommen hatte. Nach dem Erkalten wurde die Kalilauge von dem harzartigen Körper abgegossen, dieser mit etwas Wasser und Kalilauge nochmals erhitzt und wieder erkalten lassen, wobei die alkalische Flüssigkeit eine kirschrothe Farbe annahm, ohne jedoch viel zu lösen. Dieses Verfahren wurde so lange wiederholt, bis die Kalilauge keine bemerkbare Menge von äthylschwefelsauren (vielleicht auch methion- oder äthionsauren) Salz mehr aufnahm, was sich daran erkennen liess, dass eine Probe der Flüssigkeit auf Platinblech verdampft und geglüht nach dem Wiederauflösen keine oder nur schwache Schwefelsäurereaction zeigte.

Die so erhaltene Harzmasse löst sich vollständig in absolutem Alkohol; man setzt so wenig als möglich dieses Körpers zu, und vermischt die klare, tiefblaue Lösung mit

einer grösseren Menge Aether, wodurch sie sich als violettes Harz an den Wandungen des Kolbens ausscheidet. Der braungefärbte Aether wird entfernt und so oft durch neuen ersetzt, als dieser sich noch färbt; die mit Aether erschöpfte Masse in Alkohol gelöst und zur Trockne verdampft, lässt einen wundervoll kupferglänzenden in dünnen Schichten violetten, in dickern Schichten schwarzblauen spröden Rückstand. Derselbe wurde, da er noch Feuchtigkeit aus der Luft anzog, also wahrscheinlich noch freies Kali enthielt, mit möglichst wenig Wasser und etwas Alkohol angerührt, wodurch sich der weniger reine Theil der Substanz löste und ein anderer in reinerem Zustand zurückblieb.

Es wurden damit mehrere Analysen angestellt, deren Resultate ich jedoch nicht mittheile, da sie bei Substanz von verschiedenen Bereitungen stets abweichende Resultate lieferten. Obgleich einige derselben sich auf die Formel: $C_{26}H_{18}N_2O_4$ deuten lassen, so sehe ich dieselbe doch keineswegs als festgestellt an.

Das trockene Aethyl-Irisin ist bei auffallendem Licht blau mit einem Kupferglanz, der den des sublimirten Indigblaues bei weitem übertrifft; es lässt sich zu einem sehr elektrischen Pulver zerreiben; löst sich leicht in Alkohol mit tief violetter bis indigoblauer Farbe, die um so mehr ins Kirschrothe übergeht, je mehr Wasser man der Lösung zusetzt; in diesem ist es bei weitem weniger löslich, als das Methyl-Irisin; bei mehreren Bereitungen erhielt ich es aber auch von einer Cantharidenflügeln ähnlichen Farbe. In Säuren löst es sich mit rothbrauner bei Verdünnung verschwindender Farbe und kann aus dieser Lösung durch Alkalien wieder abgeschieden werden; durch Ammoniak scheint es rasch zerstört zu werden.

Auch von diesem Körper suchte ich vergebens krystallisirbare Salze zu erhalten. Die Lösung trocknet unter der Luftpumpe zu firnissartigen Ueberzügen ein. Ein mit der salzsauren Lösung dargestelltes Platindoppelsalz veränderte sich sehr rasch und gab bei der Analyse schwankende Resultate.

Das bei der Darstellung des Aethyl-Irisins erhaltene Destillat bestand aus einem neutral reagirenden äusserst scharfen Oel, das in dem zugleich übergegangenen Wasser untergesunken war. Als eine Probe desselben mit Platinchlorid versetzt wurde, fiel sogleich ein Niederschlag heraus, der sich beim Erhitzen löste und während des Erkaltens in äusserst schönen Nadeln krystallisirte. Auch salpetersaures Silberoxyd brachte eine weisse Trübung hervor, welche sich beim Erhitzen unter Abscheidung von etwas Silber löste, filtrirt, aber nach dem Erkalten wieder erschien und unter dem Mikroskop als aus feinen Nadeln bestehend erkannt wurde. Da bei einer Darstellung des Aethyl-Irisins nicht genug von diesem Oel erhalten worden war, um weitere Versuche damit anzustellen, wollte ich es bis zur nächsten Operation aufbewahren; allein schon am folgenden Morgen lieferte es die Nadeln des Platinsalzes nicht mehr, sondern dieses schied sich in Körnern ab. Die Flüssigkeit hatte sich also verändert; auch bei späteren Operationen gelang es mir nicht mehr, jenes prachtvolle Salz zu erhalten.

Der durch Aether aus dem rohen Irisin ausgezogene Körper ist ebenfalls ein, wie es scheint basisches Harz; dieses bildet die Hauptmasse der bei der Reaction erhaltenen Körper.

Aus der kalischen Lösung krystallisirt zuerst schwefelsaures Kali, dann dieses gemischt mit feinen Plättchen eines andern Salzes; werden die Plättchen durch Filtration getrennt und aus Alkohol umkrystallisirt, so erscheinen sie als ziemlich grosse äusserst dünne Tafeln, welche beim Glühen auf Platinblech schwefelsaures Kali hinterlassen. Sie stimmen in ihren Eigenschaften beinahe vollständig mit dem äthionsauren Kali überein. Aus Mangel an Material konnten sie nicht weiter untersucht werden.

Ist es erlaubt, aus den im Vorigen beschriebenen Reactionen einen Schluss auf die Bildung dieser verschiedenen Körper zu ziehen, obgleich deren Formeln noch nicht feststehen, so zeigen sie am meisten Analogie mit den Zersetzungsprodukten des Aldehydammoniaks durch Kali.

Es entsprechen die Irisine den Verbindungen des Aldehydharzes mit Ammoniak und in der That zeigen sie dieselbe Wandelbarkeit.

Schliesslich bemerke ich noch, dass die Reaction des schwefelsauren Aethyl- oder Methyloxyds auf Chinolin die geringsten Mengen dieses Körpers entdecken und so lange nicht noch ein anderes Alkaloid von gleicher Reaction aufgefunden wird, mit Sicherheit unterscheiden lässt, so dass sie ein vortreffliches Mittel zum Nachweisen dieses Körpers darbietet. Mit Hülfe dieser Reaction wurde das Chinolin unter den oben angeführten Zersetzungsprodukten des salpetersauren Chinchonins nachgewiesen.

XI.
Ueber das Aldehydammoniak.

Von

Prof. Dr. **v. Babo.**

Bekanntlich wurde das Aldehyd von Döbereiner zuerst bei der langsamen Verbrennung des Alkohols durch Luft unter Mitwirkung fein zertheilten Platins erhalten. Die Ausbeute war aber bei dem angewendeten Verfahren so gering, dass man die von ihm angegebene Methode der Darstellung verliess, als Liebig gefunden hatte, dass der Körper auch bei der Destillation des Alkohols mit Oxydationsmitteln erhalten werden könne und man benutzte bisher fast ausschliesslich den von ihm beschriebenen Weg zu seiner Gewinnung.

Dennoch hat derselbe manche Uebelstände und die Ausbeute entspricht keineswegs immer der darauf verwendeten Mühe.

Nachdem in der letzten Zeit durch die Entdeckung so vieler interessanter Derivate des Aldehyds und Aldehyd-

ammoniaks, des Thialdins und der Umwandlung dieses Körpers in Chinolin, Leucin und Cyanaldin, des Alanins und der daraus erhaltenen Milchsäure, der Trigensäure, dieser Körper für die organische Chemie eine so grosse Bedeutung erhalten hat, hielt ich es nicht für unwichtig, zu versuchen, ob seine Darstellung auf einem anderen Wege nicht leichter zu erreichen sei.

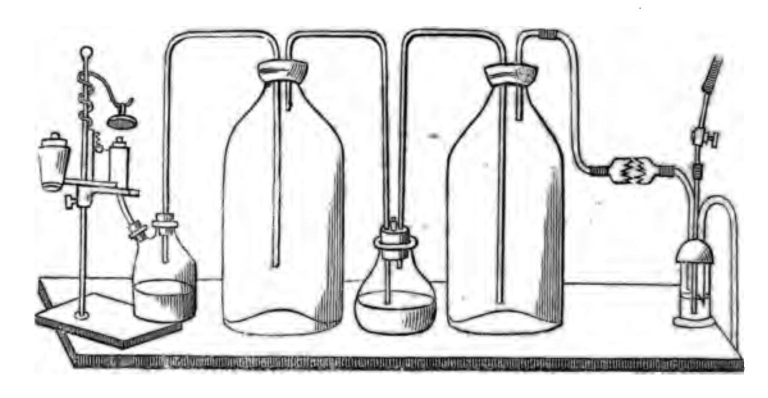
Ich kehrte zu der ursprünglichen Methode zurück und suchte durch passende Apparate die langsame Verbrennung des Alkohols durch Luft unter Vermittelung eines porösen das Platin ersetzenden Körpers einzuleiten und die Bildung und Gewinnung des Aldehyds zu bewerkstelligen.

Schon vor längerer Zeit hat Böttger gefunden, dass das durch Verglimmen des chromsauren Ammoniaks erhaltene Chromoxyd mit dem Platinschwamm die Eigenschaft theilt, den Sauerstoff der Luft auf oxydirbare organische Körper zu übertragen. Zu vorliegendem Zweck schien es mir vor dem Platinschwamm den Vortheil billigeren Preises zu besitzen.

Ferner hat Johnson durch die Einführung des Wassertrommelgebläses in den Laboratorien, da wo fliessendes Wasser zu Gebote steht, ein Mittel an die Hand gegeben, einen Luftstrom eine beliebige Zeit lang durch Apparate zu leiten.

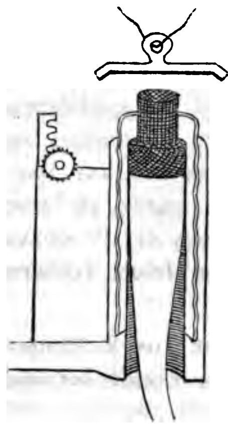
Benutzt man diese beiden Hülfsmittel, so ist es leicht, einen Apparat herzustellen, welcher erlaubt, die langsame Verbrennung von Flüssigkeiten hinreichend sicher einzuleiten, sie beliebig lang zu unterhalten und die gebildeten Produkte aufzusammeln. Obgleich der im Folgenden zu beschreibende Apparat dieser Art vorzugsweise zur Darstellung des Essigsäurealdehyds construirt wurde, so lässt er sich doch ebenso gut auch zur Gewinnung der Produkte der langsamen Verbrennung von ätherischen Oelen, Aethern u. s. w. verwenden.

Der hier abgebildete Apparat besteht aus 3 Haupttheilen, dem Verbrennungsapparate, den Condensatoren und dem Aspirator.



Der Verbrennungsapparat kann aus jeder Berzelius-schen Lampe hergestellt werden.

Durch den innern Luftcylinder einer solchen Lampe führt man eine conische Messingröhre, deren obere Oeffnung gerade die Weite des Luftcylinders der Lampe besitzt und in diesem verschoben werden kann, während das untere enge Ende der Röhre unter der Lampe hervorragt und luftdicht mittelst eines Korkes in den Tubulus einer Woulff'schen Flasche eingefügt ist. Diese Röhre trägt einen cylindrischen Korb aus feinem Drahtnetz, welcher sie vollständig verschliesst und die Luft, die hindurch gesaugt wird, zwingt, durch die Füllung dieses Korbes zu gehen. Bei dem Gebrauch des Apparates wird die Lampe so gestellt, dass die Blechröhre etwas unter dem Niveau des Dochtes der Lampe endet und der Drahtkorb nur einige Millimeter über den Docht hervorragt.



Füllt man die Lampe mit Weingeist und bringt in den Drahtkorb etwas chromsaures Ammoniak, zündet den Docht an und lässt nun mittelst des Aspirators Luft durch die Woulff'sche Flasche saugen, so verglimmt das chromsaure Ammoniak und lässt ein äusserst poröses Chromoxyd, das, wenn man die Lampe vorsichtig löscht, indem man

den Luftstrom einige Sekunden unterbricht, und sie mit einem Glasglöckchen deckt, bei Wiederherstellung des Luftstroms fortglüht, so lange noch Alkohol in der Lampe ist und der Luftstrom andauert. Um grössere Quantitäten Alkohol zu verbrennen, macht man das Niveau des Alkohols durch eine umgestülpte Flasche constant.

Die Natur der bei dieser Verbrennung entstehenden Produkte ändert sich nach dem Verhältniss zwischen Luft und Alkoholdampf einerseits und der Temperatur des glühenden Chromoxyds andererseits. Dieses Verhältniss lässt sich, die Stärke des Luftstroms als constant angenommen, durch die Stellung des Dochtes, und durch das Heben und Senken eines Porcellantiegeldeckels regeln, welcher letztere an einem Draht einen Centimeter hoch über der Lampe aufgehängt ist. Auch hat bei Alkohol dessen Concentration einen wesentlichen Einfluss auf die Stärke des Glühens des Chromoxyds.

Bei absolutem Alkohol kann die langsame Verbrennung in die rasche übergehen, was bei Alkohol von 80°, der am meisten Aldehyd liefert, niemals vorkam. Man erkennt den Gang der Verbrennung bei einiger Uebung an dem Glühen des Chromoxyds, das nicht zu lebhaft sein darf.

Ist der Apparat gut im Gange, so werden die bei Verbrennung gebildeten Produkte so vollständig hindurchgesaugt, dass man kaum den Geruch des Aldehyds bemerkt.

Die auf die angegebene Weise gebildeten Produkte werden in den Condensationsapparaten möglichst vollständig verdichtet. Da dieselben mit grossen Mengen von Stickgas gemischt sind, so ist dies bei der Flüchtigkeit des Aldehyds nicht ganz einfach. Man muss die Bewegung der Luft durch grosse Gefässe möglichst verlangsamen, da eine starke Abkühlung sich nur schwer anbringen lässt, und die Verwandtschaft des Aldehyds zum Ammoniak benutzen, um diesen Körper möglichst vollständig zu gewinnen.

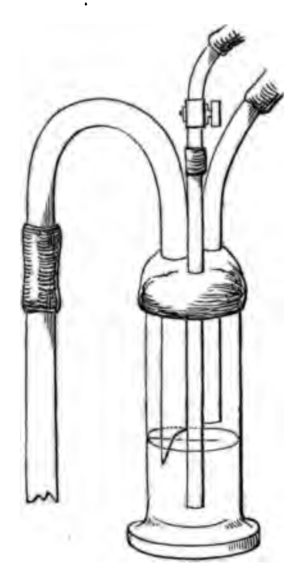
Aus der oben erwähnten Woulff'schen Flasche, welche in einem mit Wasser gefüllten Gefäss steht und dazu bestimmt ist, den nicht verbrannten Alkohol und die gebil-

dete Essigsäure vorzugsweise zu condensiren, streichen die Dämpfe durch zweischenklige Röhren in eine mittelst einer Kautschuckkappe geschlossene Flasche von etwa 12—16 Liter Inhalt. Der untere Theil dieser Flasche ist mit Wasser umgeben, indem sie in einem Kübel mittelst Draht festgebunden ist. In dieser Flasche condensiren sich die minder flüchtigen gebildeten Produkte, das sogenannte Acetal, ferner Aceton und etwas Essigäther und endlich ein grosser Theil des gebildeten Aldehyds.

Sollen grössere Quantitäten dargestellt werden, so streichen die Dämpfe aus dieser Flasche nochmals in eine ähnliche, was bei geringen Quantitäten nicht nöthig erscheint. Eine doppelt gebogene Röhre führt sie nun in ein niederes breites Gefäss, welches möglichst concentrirtes Ammoniak enthält, und in welchem die Röhre durch einen mehrfach durchbohrten Stopfer so befestigt ist, dass sie etwa 2 Linien unter der Oberfläche des Ammoniaks mündet. Hier bildet sich Aldehydammoniak und doppelt kohlensaures Ammoniak, das bisweilen sehr schön herauskrystallisirt, nebst einer die Flüssigkeit allmählich braunfärbenden Substanz. Ein Theil dieser Produkte wird von dem Luftstrom fortgerissen und condensirt sich grösstenthbils in einer der ersten grossen Flasche ähnlichen, in welche die Dämpfe treten. Da sie aber auch hier noch nicht vollständig verdichtet werden, streichen sie, bevor sie in den Aspirator treten, noch durch eine weite und lange mit feuchter Baumwolle gefüllte Röhre.

Als Aspirator benutzte ich früher mit Vortheil einen Trichter, an welchen eine lange Röhre angefügt war. Da wo der Conus des Trichters in die enge Röhre übergeht, mündete eine dreikantig ausgeweitete Glasröhre, aus welcher die Luft aufgesaugt wurde. Liess man den Trichter sich mit Wasser füllen und regulirte den Zufluss des Wassers und den durch Heben und Senken der dreikantigen Röhre bedingten Abfluss des Wassers so, dass der Trichter immer mit Wasser gefüllt blieb, so erhielt man einen sehr constanten Luftstrom von bedeutender Stärke. Eine noch vortheilhaftere Anordnung sah ich bei Bunsen und habe sie seither benutzt. Sie hat vor der anderen

den Vorzug, dass die Regulirung durch den Hahn der das Wasser zuführenden Röhre bedingt wird. Der Apparat besteht in einem Fläschchen, welches durch einen dreifach durchbohrten Kork geschlossen ist. Die erste Durchbohrung nimmt die Wasserzuflussröhre auf, eine zweite die Luftsaugröhre und die dritte eine unten schief abgeschnittene heberförmige Röhre, welche als Abflussröhre dient. Dieselbe ist etwas weiter als die anderen Röhren und der äussere Heberschenkel ist wenigstens 0,7 Met. bis 1 Met. lang. Die Anordnung des Apparates wird aus beistehender Figur ersichtlich.



Die Wirkungsweise des Aspirators übersieht man am besten, wenn man sich dieselbe in einzelne aufeinander folgende Erscheinungen zerlegt denkt. Wird der Hahn, der den Zufluss des Wassers regulirt, geöffnet, so füllt sich der Heber, durch den dasselbe abfliesst, mit Wasser und dieser beginnt zu wirken. Da aber nun der Heber eine weitere Röhre besitzt als das Zuflussrohr, so kann das abfliessende Wasser nicht gleichzeitig durch das Zuflussrohr ersetzt werden. Es saugt also die fallende Wassersäule das in dem Aspirator enthaltene Wasser nach und

dies wird aus der Saugröhre durch Luft ersetzt. Nun sinkt das Wasser in dem Apparat so weit, dass der Heber aus der Flüssigkeit kommt und somit zu wirken aufhört. Da unterdessen durch die Zuflussröhre beständig Wasser nachfliesst, erneut sich das Spiel stets wieder. Lässt man mehr Wasser nachfliessen, so folgen sich die einzelnen Vorgänge rascher und rascher, bis sie sich nicht mehr beobachten lassen und der hindurchgesaugte Strom ein continuirlicher wird.

Je weniger Luft im Verhältniss zum abfliessenden Wasser hindurchgesaugt wird, eine um so grössere Wassersäule vermag diese zu überwinden, während bei geringerem Wasserzufluss die Menge der Luft, welche aber mit geringerer Kraft hindurch gesaugt wird, im Verhältniss zum abfliessenden Wasser wächst. Man thut daher gut, den Luftwiderstand in dem ganzen Apparat möglichst klein zu machen, damit man mit möglichst wenig Wasser möglichst viel Luft hindurch saugen könne.

Ist der Apparat einmal in Gang gesetzt, so kann man ihn ohne Störung und Mühe Tage und Wochen im Gang erhalten. Man muss nur, so oft das Ammoniak durch Aldehyd und Kohlensäure gesättigt ist, dieses erneuern und für den gleichen Stand des Alkohols in der Lampe sorgen. Bisweilen, namentlich wenn eine Unterbrechung durch vernachlässigtes Nachfüllen von Alkohol stattgefunden hat, ist es gut, das Chromoxyd durch neues zu ersetzen.

Hat man eine gehörige Menge von Verbrennungsprodukten gesammelt, so vereinigt man diese, wobei ein grosser Theil des kohlensauren Ammoniaks durch die gebildete Essigsäure neutralisirt wird, fügt etwa das gleiche Volum der Flüssigkeit an Aether hinzu und lässt aus einem mit Hahn versehenen Trichter möglichst langsam verdünnte Schwefelsäure bis zu stark saurer Reaction zufliessen, während man für gute Abkühlung sorgt. Hierdurch wird das Aldehyd und die Kohlensäure in Freiheit gesetzt; ersteres löst sich grösstentheils im Aether und letztere entweicht.

Der Zusatz von Aether hat den Zweck, das Aldehyd, während des Entweichens der Kohlensäure zurückzuhalten

und das nun folgende Abdestilliren zu erleichtern. Das Aldehyd wird nämlich theilweise mit bedeutender Kraft von der Flüssigkeit, in der es gelöst ist, zurückgehalten. Setzt man keinen Aether zu, so geht ein Theil erst bei 100° über, bei welcher Temperatur eine bedeutende Menge Alkohol etc. mit überdestillirt. Sättigt man dann die destillirte Flüssigkeit, nachdem man das 3—4fache Volum an Aether zugesetzt hat, in bekannter Weise mit trocknem Ammoniak, so findet häufig keine Abscheidung von Aldehydammoniak, das im Weingeist gelöst bleibt, statt, und die Mühe ist verloren.

Durch den Aetherzusatz vor der Destillation wird dagegen bewirkt, dass das Aldehyd schon bei niederer Temperatur mit dem Aether vollständig übergeht, ohne durch störende Nebenprodukte verunreinigt zu werden.

Hat man, wie oben angeführt, die Flüssigkeit mit Aether und Schwefelsäure versetzt, so destillirt man demnach mit eingefügtem Thermometer bei guter Abkühlung, bis das Thermometer im Dampf eine Temperatur von 60 bis 65° zeigt. Das meiste Aldehyd ist übergegangen und man thut besser, den Rest verloren zu geben, als durch längeres Fortsetzen der Destillation das Destillat zu verunreinigen. Man leitet nun *trockenes* Ammoniakgas ein, wobei die Temperatur häufig so sehr steigt, dass die Flüssigkeit ins Kochen geriethe, wenn man nicht für gehörige Abkühlung sorgen würde, und hört mit dem Einleiten von Ammoniak auf, sobald man einen Ueberschuss dieses Körpers an der unvollständigeren Absorption bemerkt. Häufig ist die Ausscheidung des Aldehydammoniaks so bedeutend, dass sich zu enge Zuleitungsröhren verstopfen. Darauf lässt man die Flüssigkeit gut verschlossen 24 Stunden stehen, wobei sich oft die Ausbeute noch beträchtlich vermehrt und giesst dann den Aether von den Krystallen ab. Diese werden augenblicklich mit reinem trocknen Aether abgewaschen und über Schwefelsäure unter die Glocke der Luftpumpe gebracht, bis Aether, Ammoniak und Weingeist vollständig verdampft sind. So dargestellt und getrocknet hält sich der Körper ohne Zersetzung in offenen Gefässen Monate lang. Nach längerer Zeit färben sich

die Krystalle, der Luft dargeboten, gelb, aber einzelne Proben waren selbst nach Jahren noch unverändert. Am schönsten erhalten sie sich in zugeschmolzenen Glasröhren, worin sie Jahre lang vollständig durchsichtig und farblos bleiben. Dagegen zerfliessen die Krystalle sehr rasch und erleiden die von Wöhler angegebene Zersetzung, wenn sie mit Ammoniak und Weingeist befeuchtet der Luft dargeboten werden, oder wenn sie nicht lange genug über der Schwefelsäure verweilten.

Die beschriebene Methode der Darstellung des Aldehyd-Ammoniaks lieferte mir das Material zu einer Untersuchung, deren ausführlichere Resultate ich mir später mitzutheilen vorbehalte, während ich nur die hauptsächlichsten Thatsachen hier anführe.

Ich hoffte eine Entscheidung der Frage, welchem Radikal das Aldehyd angehöre, durch Untersuchung des Verhaltens des Aldehydammoniaks bei höherer Temperatur anzubahnen. Bekanntlich herrschen drei verschiedene Ansichten über die Natur dieses merkwürdigen Körpers. Liebig betrachtet ihn als Acetyloxydhydrat, nimmt also das Radikal C_4H_3 darin an; die Formel schreibt sich

$$C_4H_3O, HO,$$

wodurch die Analogie mit dem Bittermandelöl, das man als Wasserstoffverbindung ansieht, verloren geht. Kolbe nimmt dagegen das Radikal C_2H_3 verbunden mit C_2O_2 an und endlich betrachtet die neue französische und englische Schule der Chemiker den Körper als Wasserstoffverbindung des Radikals $C_4H_3O_2$, wodurch er neben Bittermandelöl, Zimmtöl etc. zu stehen kommt und die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\} \text{ analog } \begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ H \end{matrix}$$

erhält.

Je nachdem daraus Methyl, Aethyl oder Acetoxylverbindungen durch höhere Temperatur entstanden, konnten daraus Stützpunkte für die eine oder andere Ansicht entstehen. Leider besitzen die sich bildenden Produkte Eigenschaften, welche es mir bisher unmöglich machten, sie so genau zu untersuchen, als ich es gewünscht hätte.

Bringt man Aldehydammoniak von den angegebenen Eigenschaften in eine starke Glasröhre, schmilzt sie zu und setzt sie in einem Oelbad einige Stunden einer Temperatur von 120⁰ aus, so ist das Aldehydammoniak verschwunden. An der Stelle desselben bemerkt man beim Herausnehmen der Röhre nach dem Erkalten des Oelbads in der Röhre zwei fast gleich grosse Schichten, deren untere durch eine zähe braune Flüssigkeit gebildet wird, während die obere wie ein Aether klar darauf schwimmt. Doch lassen sich die Schichten durch Umdrehen der Röhre häufig wieder vereinigen.

Bei dem Oeffnen der Röhren entweicht eine bedeutende Menge von Ammoniak, wodurch die obere Schichte sehr verkleinert wird. Um durch Destillation den flüchtigeren Körper von den weniger flüchtigen zu trennen, brachte man den Inhalt mehrerer Röhren in eine Retorte und destillirte möglichst behutsam aus dem Oelbad. Ein Theil ging ruhig über, allein gegen das Ende fing die Masse so sehr an zu stossen, dass der Boden der Retorte durch eine solche Dampfexplosion zerstört wurde und das Produkt verloren ging. Etwas besser gelang die Operation nach mehreren vergeblichen Versuchen in einer gebogenen zugeschmolzenen Glasröhre, deren einen Schenkel man in ähnlicher Weise abkühlte, wie man es bei der Condensation von Gasen zu thun pflegt, während man den anderen erhitzte; aber auch hier fanden gegen das Ende der Destillation ähnliche Explosionen statt, wodurch entweder das Destillat durch den herübergeschleuderten Rückstand verunreinigt, oder die Röhren selbst unter heftigem Knall zerschmettert wurden. Die möglichst vollständige Trennung fand erst bei einer 200⁰ nahe liegenden Temperatur statt. —

Das hiebei erhaltene Destillat besteht aus einer wässerigen Lösung von Ammoniak, welchem Spuren einiger anderer Basen beigemischt sind, die aber ihrer geringen Menge wegen nicht isolirt werden konnten und einigen Tropfen einer ölartigen neutralen Flüssigkeit, welche den widerlichen Geruch der Produkte der trocknen Destillation thierischer Körper, des sogenannten Dippel'schen Oeles

in hohem Grade besitzt. Versuche, diese Körper durch Destillation, Bildung von in Alkohol löslichen chlorwasserstoffsauren Salzen der Basen oder fractionirte Fällung mittelst Platinchlorid zu trennen, zeigten, dass Ammoniak das Hauptprodukt ist und zur Untersuchung der anderen Körper grössere Mengen von Material erfordert werden.

Der von Ammoniak möglichst befreite Rückstand enthält eine sehr veränderliche Base, welche ganz ähnliche Eigenschaften wie das von Natanson entdeckte Acetylamin besitzt und wie dieses nur sehr schwer zu reinigen sein dürfte. Ich erhielt sie bisher nur als eine nicht krystallinische bräunliche Masse von äusserst schwach alkalischer Reaction, löslich in Wasser und Alkohol, mit Schwefelsäure eine sich aus starkem Alkohol als brauner Syrup abscheidende Verbindung eingehend, fällbar durch Platinchlorid in braunen zusammenballenden Flocken, mit Chromsäure und Gerbstoff braune harzartige Niederschläge bildend. Unter diesen Reactionen schien nur das Verhalten gegen Platinchlorid geeignet, um über die Zusammensetzung des Körpers Aufschluss zu geben.

Man fällte daher den in möglichst wenig Salzsäure gelösten Rückstand mit Platinchlorid, wusch mit Wasser sorgfältig aus, trocknete den Niederschlag bei 100° und unterwarf ihn der Analyse.

Die Verbrennung mit Kupferoxyd ergab:

I. Aus 0,808 Substanz 1,002 CO_2 und 0,325 HO.

II. Aus 0,590 Substanz 0,730 CO_2 und 0,237 HO.

III. Aus 0,527 Substanz 0,644 CO_2 und 0,211 HO.

Der Stickstoff wurde durch Glühen mit Natronkalk und Wägung des aus dem erhaltenen Platinsalmiak durch Glühen erhaltenen Platins bestimmt:

IV. 0,358 Substanz ergab 0,110 Pt = 0,0156 N.

Das Platin wurde durch Glühen des Körpers erhalten, wobei der oben erwähnte Geruch sehr heftig bemerkbar war.

V. 0,275 Substanz lieferte 0,0750 Pt.

VI. 0,416 Substanz lieferte 0,1145 Pt.

Hieraus leitet sich die Formel $C_{20}H_{16}NOCl_3Pt$ ab, welche folgende Zahlen fordert:

	Ber.	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_{20}	33,1	33,8	33,7	33,3			
H_{15}	4,2	4,4	4,4	4,4			
N	3,9				4,2		
O	2,2						
Cl_3	29,4						
Pt	27,2					27,3	27,52
	100						

Nimmt man an, dass der basische Körper sich in ähnlicher Weise mit dem Chlorwasserstoff und dem Chlorplatin verbindet, wie das Ammoniumoxyd, so ergiebt sich für die Zusammensetzung der Base die Formel $C_{20}H_{15}NO_2$.

Ein anderer Theil der rothen Base wurde einer Reinigung durch wiederholtes Fällen des schwefelsauren Salzes aus Alkohol, Trennen des erhaltenen Syrups von dem Alkohol, Lösen in Wasser, Zersetzen des Salzes durch Barytwasser, Verdampfen, Wiederlösen in Alkohol etc. unterworfen, und dann mit Chlorwasserstoff und Platinchlorid wie oben behandelt. Das Aussehen des Niederschlags war dem des oben beschriebenen ähnlich, allein die Analysen ergaben eine andere Zusammensetzung.

I. 0,370 Subst. lieferte 0,3836 CO_2 und 0,1487 HO.
II. 0,413 „ „ 0,429 CO_2 und 0,162 HO.
III. 0,567 „ „ 0,172 Pt = 0,0243 N.
IV. 0,537 „ „ 0,155 Pt.
V. 0,452 „ „ 0,129 Pt.

Die hieraus berechnete Formel $C_{16}H_{13}NOCl_3Pt$ fordert:

	Ber.	I.	II.	III.	IV	V.
C_{16}	28,6	28,2	28,3			
H_{13}	3,9	4,4	4,35			
N	4,2			4,3		
O	2,4					
Cl_3	31,7					
Pt	29,3				28,9	28,5

Die Zusammensetzung der Base entspricht demnach, wie oben berechnet, der Formel:

$$C_{16}H_{13}NO_2.$$

Nimmt man an, dass Wasser, Ammoniak und die erste Base die ursprünglichen Zersetzungsprodukte des Aldehyd-Ammoniaks waren, aus denen die anderen genannten Stoffe, denen noch Spuren von Essigsäure und Ameisensäure beizufügen sind, als secundäre Zersetzungsprodukte entstehen, so ergiebt sich die Zersetzung derselben aus der Gleichung:

$$5(NH_4C_4H_3O_2) = C_{20}H_{15}NO_2 + 4NH_3 + 8HO,$$

und die Constitution des neuen Körpers leitet sich aus dem Typus $NH_4, C_4H_3O_2$ ab, indem die 4 Aequivalente H des Ammoniums durch C_4H_3 ersetzt werden:

$$N \begin{matrix} C_4H_3 \\ C_4H_3 \\ C_4H_3 \\ C_4H_3 \end{matrix} \Bigg\} C_4H_3O_2 = C_{20}H_{15}NO_2.$$

Indem nun durch die Behandlung mit Schwefelsäure und Baryt die Gruppe $C_4H_3O_2$ wie im gewöhnlichen Aldehyd-Ammoniak zerstört oder verdrängt und durch 1 H und 2 O ersetzt wird, entsteht daraus nach dem Typus Ammoniumoxydhydrat:

$$N \begin{matrix} C_4H_3 \\ C_4H_3 \\ C_4H_3 \\ C_4H_3 \end{matrix} \Bigg\} OHO = C_{16}H_{13}NO_2.$$

Der erstere Körper wäre demnach als Acetoxytetracetylammonium oder Acetyloxytetracetylammoniumoxyd, der zweite als Tetracetylammoniumoxydhydrat zu betrachten.

Für die Constitution des Aldehydammoniaks hat die Entstehung dieser Körper insofern Bedeutung, als sie sich nicht leicht mit der Annahme einer Methylverbindung in diesem Körper vereinigen lässt.

XII.

Ueber eine neue Chinarinde und deren Alkaloïd.

In einer Chinarinde von nicht zu ermittelndem Exporthafen, welche das Handlungshaus Ammon & Geith in Nürnberg aus Hamburg erhalten, hat Wittstein (Archiv. d. Pharm. CXLI, pag. 32) ein bisher noch nicht bekanntes Alkaloïd gefunden, welches er mit dem Namen *Cinchonidin* belegt (aber verschieden von dem Alkaloïd, welches Pasteur eben so nennt).

Die fragliche Rinde hat viel Aehnlichkeit mit der *China regia* oder *Calisaya* und darum nennt sie der Verf. *China pseudo-regia;* sie bestand aus kräftigen platten Stücken ohne Epidermis, faserig im Bruch, von bitterm Geschmack und von einer Farbe zwischen *Ch. regia* und *rubra.*

Der wässrige Auszug enthielt $3^1/_5$ p. C. vom Gewicht der Rinde an Alkaloïd, welches weder auf Chinin noch auf Cinchonin reagirte. Es wurde auf folgende Art gewonnen: Die gröblich gepulverte Rinde wurde mit salzsaurem Wasser warm digerirt, die colirte rothgelbe Flüssigkeit mit überschüssigem Kalkbrei einige Tage lang öfters umgerührt und dann filtrirt. Den getrockneten und zerriebenen Kalkniederschlag behandelte man mit 90procentigem warmen Alkohol zu wiederholten Malen, destillirte den Alkohol zum grössten Theil ab und verdunstete den Rest langsam. Es schieden sich zuerst fast farblose Krystallmassen aus, die braune Mutterlauge wurde nach Entfernung des Alkohols in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, mit Ammoniak gefällt und das wieder in salzsaurem Wasser gelöste Alkaloïd durch Thierkohle gereinigt und mittelst Ammoniak ausgefällt. Durch Auflösen in Alkohol und gelindes Verdunsten erhält man das Alkaloïd in farblosen, glänzenden, langen Prismen, die bei etwa 169—170° C. schmelzen und stärker erhitzt sich bräunen und mit russender Flamme verbrennen. Sie sind geruchlos, von bitterm Geschmack, werden gerieben elektrisch und lösen

sich ungefähr in 3287 Th. kaltem und 596 Th. siedendem Wasser, in 88 Th. kaltem und 19 Th. siedendem Alkohol von 0,833 spec. Gewicht und in 398 Th. kaltem Aether von 0,740 spec. Gewicht. Die weingeistige Lösung reagirt deutlich, die ätherische schwach, die wässrige nicht alkalisch.

In frischem Chlorwasser löst sich das Alkaloïd leicht und farblos und wird durch Ammoniak daraus anfangs grauweiss gefällt, im Ueberschuss weingelb gelöst. (Verhalten wie das Chinidin.)

Concentrirte Schwefelsäure löst es schnell farblos auf und zeigt bei gelindem Erwärmen keine Veränderung. Eben so verhalten sich concentrirte Salpetersäure und concentrirte Salzsäure.

Das Alkaloïd verliert bis 160° nichts an Gewicht und besteht in 100 Theilen aus:

				Berechnet.
C	77,363	77,272		77,143
H	7,185	7,296		7,143
N	—	—	9,896	10,000
O	—	—	—	5,714

Daraus berechnet sich die Formel:

$$C_{18}H_{10}NO,$$

welche durch die Analyse des Platindoppelsalzes ihre Bestätigung findet. Dieses Salz, durch Vermischen der salzsauren Lösung des Alkaloïds mit Platinchlorid gewonnen, bildet ein orangegelbes Pulver, welches bei 110° aus:

$$C_{10}H_{10}NOHCl + PtCl_2$$

besteht und 28,5 p. C. Platin enthält.

Die salzsaure Lösung des Alkaloïds zeigt folgendes Verhalten gegen nachgenannte Reagentien:

Durch ätzende und kohlensaure Alkalien weisser Niederschlag der Base;

durch phosphorsaures Natron weisser krystallinisch werdender Niederschlag;

durch Quecksilberchlorid weisse flockige Trübung;

durch Goldchlorid hellcitronengelbe Flocken;

durch Platinchlorid orangegelber feinflockiger Niederschlag, eben so durch salpetersaures Palladiumoxydul;

Schwefelcyankalium weisse Trübung, schnell krystallinisch werdend, eben so Jodkalium;

Gerbsäure milchweisser feinflockiger Niederschlag.

Bei der Destillation mit Kalilauge von 1,33 spec. Gew. gab das Alkaloïd ein gelbes schweres Oel von alkalischer Reaction und bittermandelölähnlichem Geruch.

Nach dem Vorstehenden hat das Alkaloïd in seinen Eigenschaften mit Ausnahme der sehr abweichenden Löslichkeitsverhältnisse die meiste Aehnlichkeit mit dem Chinidin nach Leers und auch die Zusammensetzung stimmt bis auf 1 At. H überein, wenn man Leers' Formel $C_{15}H_{22}N_2O_2$ halbirt. Trotzdem hält es der Verf. für ein besonderes Alkaloïd, dessen Salze bald weiter untersucht werden sollen.

Die Rinde der *China pseudo-regia* enthält bei 100° getrocknet 2,157 p.C. Asche und diese besteht in 100 Th. aus:

$\dot{K}$	5,32
$\dot{Na}$	5,82
$\dot{Ca}$	38,73
$\dot{Mg}$	0,50
$\overline{\dddot{Al}}$	1,00
$\overline{\dddot{Fe}}$	0,80
Cl	2,23
$\dddot{S}$	3,62
$\overline{\dddot{P}}$	3,32
$\dddot{Si}$	6,33
$\ddot{C}$	32,33
	100,00

XIII.

Ueber die optischen Eigenschaften gewisser dem Chinin verwandter Alkaloïde und deren schwefelsaure Jodverbindungen.

Das Chinidin, welches W. B. Herapath (*Chem. Gaz.* 1857. No. 345, p. 96) von J. E. Howard erhalten hatte, identificirt derselbe mit dem βChinin van Heijningen's und hat beobachtet, dass es eben so stark fluorescirt als das Chinin, während reines Chinchonidin diese Eigenschaft gar nicht besitzt. Chinin und Chinidin geben mit Chlorwasser und Ammoniak dieselbe grüne Färbung, selbst wenn nur $^1/_{5000}$ davon anwesend ist; Cinchonidin thut dies nicht.

Chinin und Chinidin zeigen noch das bläuliche milchige Ansehen, wenn sie in ihrem 700,000fachen Gewicht gut angesäuertem Wasser gelöst sind.

Wird Chinidin in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit dem zweifachen Volumen Weingeist bis etwa 55° C. erwärmt und mit Jodtinctur versetzt, so scheiden sich nachher in der Ruhe schöne rothe Nadeln aus, die aus rectificirtem Weingeist umkrystallisirt dunkelgranatrothe vierseitige Prismen bilden. Sie sind nach einer ungefähren Analyse so zusammengesetzt:

$$C_{35}H_{19}N_2O_4J_2\dot{H}\dddot{S}+5\dot{H},$$

in 100 Theilen:

Jod	39,665
Schwefelsäure	6,273
Kohlenstoff	3,960
Stickstoff	4,400
Sauerstoff	5,040
Wasser	8,504
	100,712

Diese dem schwefelsauren Jodchinin analog zusammengesetzte Verbindung unterscheidet sich von letzterem durch ihr optisches Verhalten.

Bei dem Chinin findet sich oft noch ein anderes Alkaloïd, welches ebenfalls aus Weingeist prismatisch krystallisirt. Seine schwefelsaure Jodverbindung erscheint im reflectirten Licht dunkel olivengrün, im durchfallenden orangegelb, und besitzt ausnehmend starkes Polarisationsvermögen. Das Alkaloïd ist noch nicht hinlänglich rein gewonnen, um viel darüber sagen zu können, aber es besitzt eine bemerkenswerthe Eigenschaft, welche weder Chinin, noch Chinidin, noch Cinchonidin haben. Wenn es nämlich in Chloroform gelöst der freiwilligen Verdunstung überlassen wird, so bleibt eine gummiartige Masse zurück, die beim Ueberziehen mit Canadabalsam auf einmal blaugrün fluorescirend erscheint.

Reines Cinchonidin bildet, wie das Chinin, mit Jod und Schwefelsäure einen stark polarisirenden Körper, welcher der Chininverbindung zum Verwechseln ähnlich ist. Der Verf. hat früher auch diesen Irrthum öfters begangen, jetzt unterscheidet er beide durch die verschiedene Farbe im reflectirten Licht und deren Complementärfarbe. Das schwefelsaure Jodchinin nämlich, im reflectirten Licht cantharidengrün, erscheint perpendiculär auf die Axe polarisirt je nach der Dicke der Lamelle roth, rubinfarbig, bräunlich roth oder schwarz, das schwefelsaure Jodcinchonidin dagegen im reflectirten Licht goldgrün, sonst himmelblau, indigblau oder schwarz.

Die Verbindung enthält 39,3 p. C. Jod und 8,86 p. C. Schwefelsäure, unterscheidet sich also wesentlich von der entsprechenden Chininverbindung, welche nur 32,6 p. C. Jod und 10,6 p. C. Schwefelsäure enthält.

XIV.
Ueber die directe Verbindung der Wasserstoffsäuren mit den Kohlenwasserstoffen der Alkohole.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. 1857. t. XLIV. (No. 26.) p. 1350.)

1) In einer frühern Abhandlung (dies. Journ. Bd. LXV, pag. 274) habe ich gezeigt, dass das ölbildende Gas die Elemente von Wasser aufnehmen kann und sich dadurch Alkohol bildet: $C_4H_4 + 2HO = C_4H_6O_2$. Das Propylen kann dieselbe Umwandlung erleiden und bildet dann Propylalkohol, $C_6H_8O_2$ (a. a. O. p. 277). Bei Ausdehnung derartiger Versuche auf andere den Alkoholen entsprechende Kohlenwasserstoffe habe ich die früher angewendete Schwefelsäure durch Wasserstoffsäuren ersetzt und bin zu den schönsten Resultaten gelangt. Die Umbildung des ölbildenden Gases in Alkohol oder des Propylens in Propylalkohol gelang allein vollständig bei Anwendung von Schwefelsäure, dagegen konnte ich diese Säure nicht anwenden bei Kohlenwasserstoffen von höherem Aequivalente, da auf diese die Schwefelsäure zu energisch reagirt, sie verkohlt dieselben entweder, oder sie bildet sie in isomere Körper um. Das Caprylen, $C_{16}H_{16}$, z. B. giebt mit concentrirter Schwefelsäure gemischt unter grosser Wärmeentwicklung eine homogene Flüssigkeit, aus der sich aber bald ein modificirter Kohlenwasserstoff auf der Oberfläche abscheidet, während die Säure dann nur noch Spuren von organischer Substanz gelöst enthält. Diese Erscheinungen erinnern an die Wirkung der Schwefelsäure auf das Terpenthinöl.

Ich versuchte nun, ob die Umbildung der Kohlenwasserstoffe in Aether und in Alkohole nicht nach einer noch allgemeineren Methode durch Vermittlung der Wasserstoffsäuren gelingen würde.

2) Schon früher (dies. Journ. LXV, p. 279) hatte ich beobachtet, dass das Propylen, während 70 Stunden mit einer wässrigen Lösung von Chlorwasserstoffgas auf 100° erwärmt, davon vollkommen absorbirt und endlich in Chlorwasserstoffpropyläther umgewandelt wird. Dieser Körper entsteht durch Vereinigung gleicher Volumina von Propylen und von Chlorwasserstoffgas:

$$C_6H_6 + HCl = C_6H_7Cl.$$

Die Verbindung entsteht auch bei gewöhnlicher Temperatur, aber nach viel längerer Zeit, ihre Bildung wird nicht beschleunigt durch längeres Schütteln.

Unter denselben Umständen gelang es mir, durch Verbindung der Bromwasserstoff- oder Jodwasserstoffsäure mit Propylen den Bromwasserstoffpropyläther und Jodwasserstoffpropyläther darzustellen.

Diese Versuche lassen sich ausführen, indem man in einem zugeschmolzenen Ballon die gasförmigen Kohlenwasserstoffe mit in der Kälte gesättigter wässriger Lösung der Wasserstoffsäure auf 100° erhitzt und letztere hiebei in grossem Ueberschuss anwendet. Man reinigt die Aether durch Destillation, nachdem man sie mit Kalilauge behandelt hat.

3) Diese Resultate können auch verallgemeinert werden. So vereinigt sich das Amylen, $C_{10}H_{10}$, mit der Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoffsäure unter denselben Umständen, obwohl langsamer und nicht so vollständig, und giebt die folgenden Verbindungen:

$C_{10}H_{10} + HCl = C_{10}H_{11}Cl$ Chlorwasserstoffamyläther.

$C_{10}H_{10} + HBr = C_{10}H_{11}Br$ Bromwasserstoffamyläther.

4) Das Caprylen, $C_{16}H_{16}$, zeigt dieselben Reactionen, jedoch gelingt ein Verbinden selbst während 100stündigem Contact bei 100° nur unvollständig. Die entstandenen Aether werden durch Destillation gereinigt und man erhält den Chlorwasserstoffcapryläther, $C_{16}H_{17}Cl$, und den Bromwasserstoffcapryläther, $C_{16}H_{17}Br$.

Bringt man Caprylen mit Chlorwasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur in Contact, so wird letzteres augenblicklich in 7—8fachen Volumen absorbirt, hierauf nimmt die Absorption allmählich ab, ohne durch Schütteln be-

schleunigt zu werden. Nach 2 Stunden waren 20 Vol. absorbirt worden, nach 5 Tagen bis 12 Vol., nach 11 Tagen 13 Vol., nach 17 Tagen 14 Vol., nach 23 Tagen 15 Vol. etc.

5) Das Aethalen, $C_{32}H_{32}$, verhält sich bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° ähnlich. Bei 100° hat sich im Verlauf von 100 Stunden die Hälfte des Carbürs mit der Brom- oder Chlorwasserstoffsäure zu einer neutralen Verbindung verbunden. Die entstandenen Aether konnten nicht vom überschüssigen Carbür getrennt werden, weil sie sich bei der Destillation zersetzten.

6) Das ölbildende Gas, C_4H_4, endlich wird bei 100° während 100 Stunden von einer in der Kälte gesättigten wässrigen Lösung von Bromwasserstoffsäure vollständig absorbirt. Es bildet sich eine neutrale Flüssigkeit, welche ähnlich oder identisch mit dem Bromwasserstoffäther ist. Die Chlorwasserstoffsäure gab unter denselben Umständen nur Spuren einer gechlorten und neutralen Verbindung.

Es können sich also die verschiedenen Kohlenwasserstoffe, welche gleiche Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten und den Alkoholen entsprechen, mit ihren gleichen Volumen Wasserstoffsäure verbinden und Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffäther bilden. Hierin zeigt sich eine neue Annäherung zwischen den Aethern und den Ammoniaksalzen.

Man weiss andererseits, dass die Bromwasserstoffäther, bei ihrer Zersetzung durch Silbersalze, zusammengesetzte Aether und folglich Alkohole liefern. Durch die beschriebene Methode kann man daher im Allgemeinen die Kohlenwasserstoffe in ihre entsprechenden Aether und Alkohole umbilden.

XV.

Das Kupferoxyd-Ammoniak, ein Auflösungsmittel für die Pflanzenfaser.

Von

Dr. **Eduard Schweizer.**

(Aus der Vierteljahrsschrift der Züricher Naturf. Gesellschaft vom Verf. mitgetheilt.)

In meiner Abhandlung über das unterschwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak (dies. Journ. Bd. LXVII, pag. 430) habe ich die Ansicht zu begründen gesucht, dass das Ammoniak mit gewissen Metalloxyden Verbindungen bilden könne, die sich als zusammengesetzte oder gepaarte Basen verhalten und dass speciell in der oben genannten Verbindung sowohl als im *Cuprum amm.* und in einigen andern ammoniakbasischen Kupfersalzen ein Kupferoxyd-Ammoniak von der Zusammensetzung $(2NH_3)^\frown CuO$ die Rolle einer Basis spiele.

Um diese Ansicht weiter zu prüfen, stellte ich neuerdings Versuche an, die namentlich darauf ausgehen sollten, das Kupferoxyd-Ammoniak zu isoliren und seine Eigenschaften näher kennen zu lernen.

Ich bereitete mir das von Heeren beschriebene *basisch-unterschwefelsaure Kupferoxyd* $4CuO, S_2O_5$ durch vorsichtiges Fällen einer Lösung von unterschwefelsaurem Kupferoxyd mittelst verdünnter Ammoniakflüssigkeit, Filtriren und Auswaschen des hellgrünen Niederschlages. Sodann brachte ich diese Verbindung noch feucht mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit zusammen. Sie löste sich darin sehr leicht unter Wärmeentwicklung auf, nach dem Erkalten hatten sich aber Krystalle von *unterschwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak*, $(2NH_3)^\frown CuO, S_2O_5$, aus der Lösung abgeschieden. Neben unterschwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak musste sich also beim Auflösen des basischen Salzes in Ammoniak *Kupferoxyd-Ammoniak* gebildet haben und dieses musste in der von den ausgeschiedenen

Krystallen getrennten *dunkelblauen Flüssigkeit* frei aufgelöst enthalten sein.

Bevor ich aber nun den eigentlichen Gegenstand meiner Untersuchung weiter verfolgen konnte, wurde meine ganze Aufmerksamkeit durch eine höchst interessante Eigenschaft jener Flüssigkeit in Anspruch genommen.

Dieselbe besitzt nämlich in ausgezeichnetem Grade das Vermögen, *bei gewöhnlicher Temperatur Pflanzenfaser aufzulösen.*

Uebergiesst man gereinigte *Baumwolle* mit der blauen Flüssigkeit, so nimmt erstere bald eine gallertartige schlüpfrige Beschaffenheit an, die Fasern gehen auseinander und verschwinden und nach einigem Durcharbeiten mit einem Glasstabe hat sich das Ganze in eine schleimige Flüssigkeit verwandelt. Dabei findet nicht die geringste Wärmeentwicklung statt. Hat man nicht eine hinreichende Menge der Flüssigkeit angewendet, so bleibt ein Theil der Fasern noch sichtbar; setzt man dann aber einen Ueberschuss der Lösung hinzu und schüttelt um, so erhält man eine beinahe *klare blaue Lösung*, die sich, nachdem sie mit Wasser verdünnt worden ist, filtriren lässt.

Uebersättigt man die filtrirte Lösung mit Salzsäure, so entsteht ein voluminöser weisser Niederschlag, der, auf einem Filter gesammelt, ganz das Ansehen von feuchtem Thonerdehydrat besitzt.

Es scheint diese Substanz, *zwar desorganisirte*, *aber in ihrer chemischen Natur nicht wesentlich veränderte*, *Cellulose* zu sein.

Vertheilt man den durch Auswaschen vollständig von den Salzen befreiten gallertartigen Niederschlag in Wasser, setzt *Jodkalium* und nachher etwas Chlorwasser hinzu, so färbt sich die Substanz *braun*, ein Beweis, dass dieselbe weder Stärke noch ein stärkehaltiger Körper ist.

Beim Eintrocknen auf dem Wasserbade schwindet jener Niederschlag stark zusammen und hinterlässt eine *hornartige, durchscheinende, spröde Masse*, welche Aehnlichkeit mit eingetrocknetem Kleister hat, jedoch keinerlei Geschmack besitzt und zwischen den Zähnen nicht klebt

An der Luft erhitzt, verbrennt die Substanz, ohne einen Rückstand zu lassen.

Ganz auf gleiche Weise wie Baumwolle verhalten sich *Papier* und *Leinwand* zu der Kupferoxyd-Ammoniaklösung, nur werden sie etwas langsamer als die Baumwolle aufgelöst.

Streicht man die Lösung der Faser auf eine Glasplatte und lässt sie darauf eintrocknen, so bleibt ein bläulichweisser dünner Ueberzug, der fest an dem Glase anliegt.

Auch auf einige thierische Gebilde erstreckt sich die lösende Kraft des Kupferoxyd-Ammoniaks. *Seide* löst sich in der bezeichneten Flüssigkeit noch schneller auf als Baumwolle; aus der filtrirten klaren Lösung wird durch Säure ebenfalls ein gallertartiger Körper (Fibroïn?) ausgeschieden. *Wolle* wird nur in der Wärme vollständig gelöst. *Haare* werden nach und nach von der Flüssigkeit zerstört, ohne dass eine vollständige Auflösung stattfindet. *Thierische Blase* quillt darin im Anfange blos auf, löst sich aber nach einiger Zeit ebenfalls. Auffallend ist, dass die der Pflanzenfaser so nahe stehende *Stärke* von der Flüssigkeit nicht gelöst wird. Beim Erhitzen bildet sich ein schön blauer Stärkekleister, während die Flüssigkeit beinahe entfärbt wird.

Wie vorauszusehen war, zeigt die durch Auflösen des *basisch schwefelsauren Kupferoxyds in Ammoniak* erhaltene Flüssigkeit dasselbe Lösungsvermögen gegenüber den genannten Stoffen, wie die aus dem unterschwefelsauren Salze bereitete, wornach das interessante Lösungsmittel leichter hergestellt werden kann, als es bei meinem ersten Versuche geschehen ist.

Ich begnüge mich vor der Hand, bloss das Faktum der Auflöslichkeit der Pflanzenfaser etc. in Kupferoxyd-Ammoniak mitgetheilt zu haben, werde aber weitere Untersuchungen über den Gegenstand anstellen.

XVI.
Ueber die Amidsäuren der einbasischen Säuren.

Von

Aug. Cahours.

(Compt. rend. 1857. t. XLIV. (No. 11.) p. 567.)

Die Amidsäuren, welche man durch Reduction der Nitrobenzoësäure, Nitrotoluolsäure, Nitroanissäure etc. durch Schwefelammonium oder durch essigsaures Eisenoxydul erhält, und die bisher unter dem Namen Benzaminsäure, Toluaminsäure, Anisaminsäure beschrieben wurden, verhalten sich wie wahre Alkaloïde und können an die Seite des Glycocolls, Alanins und Leucins gestellt werden.

Aus neueren Untersuchungen von Gerland (ds. Journ. Bd. LX, p. 110) geht hervor, dass die Benzaminsäure krystallisirte Verbindungen mit Salpetersäure oder Schwefelsäure bilden kann; ich versuchte deshalb, ob sie nicht auch mit andern Säuren, nach Art des Glycocolls, Verbindungen eingeht, so wie ob sich die anderen analog entstandenen und zusammengesetzten Amidsäuren nicht ähnlich verhalten.

Ich erhielt wirklich bestimmte Verbindungen der Benzaminsäure mit Phosphorsäure, Oxalsäure, Bromwasserstoff- und Chlorwasserstoffsäure etc. Aehnliche Verbindungen erhielt ich aber auch zwischen den erwähnten Mineralsäuren und der Toluaminsäure, Cuminaminsäure und Anisaminsäure, welche mit der grössten Leichtigkeit krystallisiren.

Die chlorwasserstoffsauren Verbindungen dieser Amidsäuren zeigen analoge Zusammensetzung mit den entsprechenden Verbindungen der Alkaloïde und werden durch folgende Formeln ausgedrückt:

$C_{14}H_7NO_4, ClH$, chlorwasserstoffsaure Benzaminsäure.
$C_{16}H_9NO_4, ClH$, „ Toluaminsäure.
$C_{20}H_{13}NO_4, ClH$, „ Cuminaminsäure.
$C_{16}H_9NO_6, ClH$, „ Anisaminsäure.

Diese Chlorwasserstoffverbindungen bilden mit Platinchlorid sehr schön krystallisirte Verbindungen, welche folgende Zusammensetzung haben:

$C_{14}H_7NO_4, ClH, PtCl_2$, Chloroplatinat der Benzaminsäure.
$C_{16}H_9NO_4, ClH, PtCl_2$, „ „ Toluaminsäure.
$C_{20}H_{13}NO_4, ClH, PtCl_2$, „ „ Cuminaminsäure.
$C_{16}H_9NO_6, ClH, PtCl_2$, „ „ Anisaminsäure.

Die zwei ersten dieser Verbindungen krystallisiren in feinen Nadeln von goldgelber Farbe, die dritte in orangefarbenen Nadeln, die vierte in bräunlich rothen Prismen, die oft ziemlich gross sind. Sie werden ganz leicht erhalten, wenn man die Auflösung der Chlorwasserstoffverbindungen mit etwas concentrirter Salzsäure ansäuert, so viel Alkohol zugiesst, dass durch Kochen eine klare Lösung entsteht und dann überschüssiges Platinchlorid zufügt und das Ganze verdampfen lässt.

Glycocoll gab mir bei gleicher Behandlung ein Platindoppelsalz in Form von glänzenden, orangefarbenen Prismen, das 35 p. C. Platin enthält und die Zusammensetzung hat:

$$C_4H_5NO_4, ClH, PtCl_2,$$

welche vollkommen den vorhergehenden Verbindungen entspricht.

Bei der grossen Uebereinstimmung dieser verschiedenen Verbindungen ist noch hervorzuheben, dass ihre schwefelsauren Verbindungen alle einen charakteristischen süssen Geschmack besitzen.

Eben so wie dem Glycocoll mehrere Körper isomer sind, so zeigen sich auch mit der Benzaminsäure zwei Körper isomer, die Anthranilsäure und das Salicylamid.

Die Benzaminsäure zeigt zu dem Salicylamid dieselben Beziehungen, wie das Glycocoll zum Glycolamid, wie Alanin zum Lactamid, und es fragt sich deshalb, worin die Verschiedenheiten dieser Körper liegen, welche gleiche

procentische Zusammensetzung und gleiches Aequivalent besitzen.

Die Salicylsäure verliert bei ihrer Umwandlung in Salicylamid 2 Aeq. Sauerstoff und nimmt dagegen NH auf; die Benzoësäure nimmt zwar auch NH bei der Umwandlung in Benzaminsäure auf, verliert aber keinen Sauerstoff. Demnach muss die wirkliche Stellung der Atome in diesen zwei Verbindungen eine sehr verschiedene sein und es erklärt dies ihre verschiedenen Eigenschaften.

Das Glycolamid entsteht ähnlich wie das Salicylamid durch Reduction der Glycolsäure mittelst Ammoniak und es fragt sich daher, ob man das Glycocoll nicht auf ähnliche Weise wie die Benzaminsäure erhalten kann, indem man nämlich einfach nitrirte Essigsäure durch Schwefelwasserstoff reducirt.

Die zwei Reactionen würden parallel sein:

$$\underbrace{C_{14}H_5(NO_4)O_4}_{\text{Nitrobenzoësäure.}} + 6SH = 6S + 4HO + \underbrace{C_{14}H_7NO_4}_{\text{Benzaminsäure.}},$$

$$\underbrace{C_4H_3(NO_4)O_4}_{\text{Einfach nitrirte Essigsäure.}} + 6SH = 6S + 4HO + \underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Glycocoll.}}.$$

Das Benzoylchlorür lieferte bei Einwirkung auf Glycocoll-Zinkoxyd, wie Dessaignes (dies. Journ. LX, 148) gezeigt hat, Hippursäure. Ich habe mich überzeugt, dass die Chlorüre von Cumyl und Anisyl ähnliche Produkte liefern, wenn man sie auf Glycocoll-Silberoxyd einwirken lässt. Man erhält schön krystallisirbare Säuren, welche krystallisirte Salze bilden und sich, nach Art der Hippursäure, unter dem gleichzeitigen Einfluss der Wärme und der Säuren spalten in Glycocoll und in Cuminsäure oder Anissäure.

Diese Verbindungen haben folgende Formeln:

$C_{24}H_{15}NO_6$, Cuminursäure,
$C_{20}H_{11}NO_8$, Anisursäure.

Es blieb noch übrig, zu zeigen, ob die Chloride derselben Radikale bei ihrer Reaction auf ein Benzamat, Cu-

minamat, Anisamat analoge Produkte liefern. Der Versuch bestätigte dies vollkommen.

Lässt man Chlorbenzoyl auf benzoësaures Silberoxyd wirken, so erhitzt sich das Gemisch in Folge einer wechselseitigen Zersetzung stark. Man erhält Chlorsilber und eine neue Säure, welche man durch starken Alkohol ausziehen kann, wobei das überschüssige Chlorbenzoyl in Benzoëäther umgewandelt wird. Der alkoholische Auszug wird nach dem Filtriren und Verdampfen mit Ammoniak erschöpft, welches den Benzoëäther nicht löst, und die ammoniakalische Lösung durch Salzsäure zersetzt, der Niederschlag gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Es geht aus diesen Thatsachen hervor, dass zwischen dem Glycocoll, Alanin, Leucin und den Amidsäuren der einbasischen Säuren sehr enge Beziehungen stattfinden, wie nun auch ihre rationelle Constitution sein mag.

Wir kennen aber noch eine andere Art von Körpern, welche sich, wie das Phenylhydrat, verbinden können mit Säuren oder Basen und selbst mit Salzen.

Es ist wahrscheinlich, dass man diese Körper auf verschiedene Weise bilden kann. Unter andern wäre es interessant zu untersuchen, ob der kürzlich von Cloëz (dies. Journ. Bd. LXXI, p. 172) entdeckte neue, mit dem Cyansäureäther isomere Körper, welcher durch Einwirkung von Chlorcyan auf Natriumalkohol entsteht, nicht durch eine einfache Aufnahme von Wasser in Alanin umgebildet werden könnte und ob nicht auf gleiche Weise aus seinen Homologen das Glycocoll, Leucin etc. zu reproduciren wäre. Denn die Art der Darstellung des Cyanätholins und des Alanins gelingt auf ganz analoge Weise. Es ist:

$$\underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd.}} + C_2NH + 2HO = \underbrace{C_6H_7NO_4}_{\text{Alanin.}}$$

$$\underbrace{C_4H_5NO_2}_{\text{Natrium-alkohol.}} + C_2NCl = \underbrace{C_6H_5NO_2}_{\text{Cyanätholin.}}$$

Könnte man das Molecül des Aldehyd mit dem der Blausäure ohne Mitwirkung von Wasser vereinigen, so müsste Cyanätholin entstehen. Der Zusammenhang, welchen

diese zwei Substanzen zeigen, ist ganz zu vergleichen mit dem, welcher zwischen einem Amid und seinem Nitril, zwischen Alkohol und dem entsprechenden Kohlenwasserstoff stattfindet.

XVII.

Notizen.

1) *Eine neue Base aus der Fleischflüssigkeit.*

Die syrupsdicke Flüssigkeit, in welcher nach Abscheidung des Kreatins bekanntlich noch Kreatinin, inosinsaure und milchsaure Salze sich befinden, enthält nach A. Strecker (Ann. d. Chem. u. Pharm. CII, 204) auch noch eine schwache Base, die der Verf. mit dem Namen *Sarkin* belegt. Man gewinnt dieselbe am zweckmässigsten durch Fällung der verdünnten Mutterlauge mit einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd in der Siedhitze, Auswaschen des Niederschlags mit kochendem Wasser und Zerlegen desselben mit Schwefelwasserstoff. Aus dem Filtrat vom Schwefelkupfer scheidet sich beim Eindampfen unreines Sarkin ab und dieses entfärbt man durch Kochen mit Wasser und etwas Bleioxydhydrat und Entfernen des im Filtrat gelösten Bleioxyds vermittelst Schwefelwasserstoff.

Beim Erkalten der warm gesättigten Lösung scheidet sich das Sarkin als weisses, undeutlich krystallinisches Pulver, namentlich an der Gefässwand, aus. Es löst sich in 300 Th. kalten und 78 Th. kochenden Wassers und in 900 Th. siedenden Alkohols; leichter in Salzsäure, Kali, Ammoniak und Barytwasser, auch in concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure ohne Färbung oder Gasentwicklung. Bei 150° bleibt es noch unverändert, bei stärkerer Hitze entwickelt es Blausäure und ein schwerflüchtiges Sublimat, während Kohle zurückbleibt.

Die Analyse ergab als Zusammensetzung des Sarkins:

$$C_{10}H_4N_4O_2,$$

und damit stimmen die Salze überein, deren dasselbe viele und krystallisirbare liefert.

Die *salzsaure Verbindung* scheidet sich aus der Lösung des Sarkins in starker kochender Salzsäure beim Erkalten in perlmutterglänzenden Tafeln aus $C_{10}H_4N_4O_2HCl + 2\dot{H}$, die mit Platinchlorid einen krystallinischen gelben Niederschlag, $C_{10}H_4N_4O_2H\dot{C}l + PtCl_2$, geben.

Die *salpetersaure* Verbindung setzt sich in wasserhellen Krystallen ab, die an der Luft undurchsichtig werden und mit Wasser in ein basisches Salz sich zerlegen.

Das *schwefelsaure* Salz scheidet sich bei Zusatz von Alkohol zur Lösung des Salzes in concentrirter Schwefelsäure in farblosen Nadeln aus, die mit Wasser zerfallen und ein weisses Pulver hinterlassen.

Gleich den schwachen Basen vereinigt sich Sarkin auch mit Metalloxyden. Mit Kali konnte keine bestimmte Verbindung erhalten werden, aber mit Baryterde. Wird zu der kochenden Lösung des Sarkins in Barytwasser eine kalt gesättigte Lösung von Barythydrat gesetzt, so erhält man farblose Nadeln $C_{10}H_4N_4O_2 + \dot{B}a_2 + 2\dot{H}$. Die Verbindungen mit Zinkoxyd, Kupferoxyd und Quecksilberoxyd sind flockig und unlöslich in Wasser. Die Verbindung mit Silberoxyd ist selbst in starker kalter Salpetersäure unlöslich, löst sich aber in viel kochender Säure; beim Erkalten erhält man farblose Schuppen, $C_{10}H_4N_4O_2 + \dot{A}g\overset{\therefore}{N}$, die in verdünnter Salpetersäure fast ganz unlöslich sind. Ammoniakalische Silberlösung giebt mit Sarkinlösung einen gelatinösen voluminösen Niederschlag, $C_{10}H_4N_4O_2 + \dot{A}g_2$, der bei 110° 1 Atom Wasser verliert, stark zusammenschrumpft und weder am Licht noch in kochendem Ammoniak verändert wird.

Die Zusammensetzung des Sarkins ist dieselbe wie des Hypoxanthins, wenn die Formel des letztern verdoppelt wird, und auch manche Eigenschaften desselben stimmen überein, aber die Löslichkeit in Wasser und das Verhalten gegen Salzsäure und Salpetersäure sind so verschieden'

dass man sie nicht aus grösserer Unreinheit des Hypoxanthins ableiten kann.

So wie Hypoxanthin, Guanin und Xanthin giebt das Sarkin beim Erhitzen des mit Salpetersäure eingedampften trocknen Rückstandes über freiem Feuer eine gelbe Masse, die mit Kali sich röthet.

Das Xanthin, $C_{10}H_4N_4O_4$, könnte als harnsaures Sarkin $C_{10}H_4N_4N_2 + C_{10}H_4N_4O_6 = 2.C_{10}H_4N_4O_4$ betrachtet werden, aber die Lösung des Xanthins in Salpetersäure, die unter Gasentwickelung stattfindet, giebt mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag, die des harnsauren Sarkins sogleich.

Die Beständigkeit des Sarkins liess erwarten, dass auch im Menschenharn dieser Körper anzutreffen sei. Es fand sich auch ein ähnlicher Stoff, der mit Salpetersänre und salpetersaurem Silberoxyd die gleiche Reaction gab. Indessen ist die Identität noch nicht sicher und die Unterscheidung vom Guanin noch nicht unzweifelhaft genug.

Die Quantität des Sarkins im Ochsenfleisch betrug wenigstens 0,22 Th. in 1000 Th. Auch im Pferdefleisch fand es sich und der Verf. sucht es jetzt auch in andern Fleischsorten.

---

2) *Zersetzungen des Leucins.*

Um durch Zersetzungsprodukte des Leucins Thatsachen für die Aufstellung einer rationellen Formel desselben zu gewinnen, hat H. Schwanert (Ann. d. Chem. und Pharm. CII, 221) die Einwirkung höherer Temperatur, der Schwefelsäure und des Chlors angewendet und ist dadurch zu dem Schlusse gelangt, dass das Leucin die Zusammensetzung der *Amylcarbaminsäure* habe.

Das zu seinen Versuchen verwendete Leucin stellte der Verf. theils aus Horn, theils aus Käse durch Kochen mit Schwefelsäure dar. Als günstigste Verhältnisse fand er 2 Gewichtstheile Horn mit 18 Gewichtstheilen einer verdünnten Schwefelsäure, die aus 5 Th. englischer Schwefelsäure und 13 Th. Wasser bestand. Stärkere Verdünnung

der Schwefelsäure als höchstens mit 3 Th. Wasser liefert einen geringen Ertrag und Anwendung concentrirter Säure erschwert die nachherige Reinigung zu sehr. Nach mindestens dreistündigem Kochen, wobei die geringste Menge an Tyrosin entsteht, wird die heisse Flüssigkeit mit Kalk übersättigt, das vom Gyps Abfiltrirte etwas eingedampft und mit Oxalsäure schwach angesäuert. Beim Verdampfen des Filtrat vom Kalkoxalat bis zur Krystallhaut scheiden sich gelbliche Blättchen und Körnchen aus, die mit denen der weiter abgedampften Mutterlaugen zweimal aus Wasser umkrystallisirt werden und dann in so viel heissem Wasser gelöst werden, dass nur das schwerer lösliche Tyrosin während des Erkaltens in Nadeln herausfällt. Die Leucinlösung, durch Thierkohle entfärbt, wird eingedampft und das erhaltene Leucin aus kochendem Weingeist umkrystallisirt, wodurch es rein weiss ausfällt.

Einwirkung höherer Temperatur auf Leucin. Die schon von Proust und Braconnot beobachtete Erscheinung, dass Leucin schmelze und ein öliges Destillat gebe, hat der Verf. benutzt, um die dabei auftretenden Zersetzungsprodukte des Leucins zu studiren. Bei 100° getrocknetes Leucin bleibt bei 160° unverändert, schmilzt bei 170° zu einer hellbraunen zähen Masse, die weisse Dämpfe ausgiebt, und diese verdichten sich in der Vorlage als gelbes Oel, welches nach dem Erkalten mit krystallinischen Blättern durchzogen ist und ammoniakalisch riecht. Bei 184° färbt sich das Leucin stark braun und bei 200° erscheinen keine flüchtigen Produkte mehr; der Rückstand ist eine braune harzige Masse, unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Weingeist.

Das ölige Destillat, mit Salzsäure übersättigt, liess Kohlensäure entwickeln und der zur Trockne gedampfte Rückstand löste sich bis auf etwas Salmiak völlig in absolutem Alkohol. Die Lösung gab beim Verdunsten flache Krystalltafeln eines Salzes, aus welchem Kali die Base ölig abschied, die auf Wasser schwamm, nach Ammoniak und Fuselöl roch, bei 97° destillirte und überhaupt alle bekannten Eigenschaften des Amylamins besass. Damit stimmte

auch die Zusammensetzung des Platinchlorid-Doppelsalzes überein.

Einwirkun der Schwefelsäure. Wird Leucin in rauchender kalter Schwefelsäure gelöst, so geschieht dies ohne Gasentwickelung und ohne Angriff auf das Leucin, selbst nach Behandlung bei 100° oder 150°, bei welcher Temperatur sich die Flüssigkeit dunkel färbt, enthält sie meist unzersetztes Leucin. Wasserfreie Schwefelsäure bildet in mässiger Wärme mit dem Leucin eine braune dickflüssige Lösung, die bei 100° allmählich Kohlensäure und schweflige Säure entwickelt und dann viel Zersetzungsprodukte des Leucins enthält.

Wird die Lösung des Leucins in wasserfreier Schwefelsäure, die eine Zeitlang bei 100° erhalten war, mit Wasser vermischt und destillirt, so ging mit dem Wasser eine leichte, ätherisch riechende, brennbare Flüssigkeit von 97° Siedepunkt über, die sich mit saurem schwefligsauren Alkali krystallinisch vereinigt und die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_2$ hatte, also das Aldehyd der Valeriansäure war.

Einwirkung des Chlors. Wenn Leucin mit Wasser übergossen und mit Chlorgas behandelt wird, so löst es sich unter Gasentwickelung zu einer gelben Flüssigkeit, die nachher sich trübt und auf der Oberfläche ein rothgelbes Oel abscheidet. Letzteres destillirt beim Erwärmen über und in der Retorte bleibt eine saure Flüssigkeit, die bisweilen sehr wenig gelbe in Weingeist lösliche Krystalle absetzt, im Uebrigen eine krystallisirbare Verbindung von Leucin mit Salzsäure $(C_{12}H_{13}NO_4)_2HCl$, enthält. Diese Verbindung ist in Weingeist löslich, seidenglänzend und von schwach saurem Geschmack.

Das gelbe Oel, durch Kalilauge und Chlorcalcium von Chlor und Wasser befreit, geht bei der Rectification farblos über, riecht wie Bittermandelöl, schmeckt scharf und gewürzhaft, ist kaum in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich und kocht bei 130—132°. Es hat bis auf Abweichungen im Siedepunkt und einen schwankenden Chlorgehalt alle Eigenschaften des Valeronitrils (Cyanbutyls) und ist der Analyse zufolge ein Gemenge von Valeronitril mit wechselnden Mengen von Chlorvaleronitril.

Wird trocknes Leucin mit trocknem Chlorgas unter ıter Abkühlung behandelt, so entweicht Kohlensäure und ı Rückstande befindet sich salzsaures Leucin, Valeroniil und Chlorvaleronitril. Die Zersetzung ist also dieselbe ie bei der Einwirkung des Chlors auf Leucin unter Wasser.

Dem Chlor ganz analog ist die Einwirkung des Broms uf Leucin.

Jodäthyl bildet mit Leucin kein Substitutionsprodukt es Aethyls.

Die angeführten Zersetzungen gestatten den Schluss, ass das Leucin Amylurethan oder vielmehr Amylcarbaıinsäure ist: $\left.\begin{matrix} N(C_{10}H_{11})(C_2O_2)H \\ H \end{matrix}\right\} O_2$, und in seiner Zerlegung ıit der Anthranilsäure (Carbanilsäure) sich vergleichen ısst, die ebenfalls Kohlensäure und Anilin liefert. Die der ulphanilsäure demnach analoge Sulphamylaminsäure onnte der Verf. durch Behandlung des Leucins mit chwefelsäure nicht erhalten, aber die Zersetzungsprodukte aleral, Kohlensäure, Ammoniak und schweflige Säure ;ehen nicht im Widerspruch mit einer vorübergehenden ildung der Sulphamylaminsäure und die saure Flüssigkeit eferte nach Abdestillation des Valerals mit Kalk erhitzt mylamin.

Da das Leucin die Elemente der Kohlensäure und des mylamins enthält, so wird es durch oxydirende Substan:n unter Abscheidung von 4 Atomen Wasserstoff in Kohnsäure und Valeronitril zerlegt.

Ist die Annahme für die rationelle Zusammensetzung :s Leucins richtig, und lässt es sich aus Valeral und lausäure darstellen, dann ist die ungewöhnliche Umandlung des Radikals Valeryl in Amyl d. h. die Einhrung von Elementen des Wasserstoffs in ein Radikal it gleichbleibendem Kohlenstoffgehalt gegeben. Diese hatsache würde aber auch schon gegeben sein, wenn das ɜm Leucin homologe Alanin zufolge seiner Entstehungseise als Aethylcarbaminsäure betrachtet werden müsste, ıdem dann aus Acetyl C_4H_3, Aethyl C_4H_5 würde. Der erf. spricht sich über diese nothwendig sich aufdrän-

gende Analogie nicht aus, obwohl die künstliche Bildung des Alanins aus der Acetylverbindung vorliegt, während die des Leucins aus dem Aldehyd des Fuselalkohols noch zu erwarten ist. Für jetzt scheint es am einfachsten, die drei Homologen, Leucin, Alanin und Glykokoll als die Amide der Säuren, die man aus ihnen vermittelst salpetriger Säure darstellen kann, zu betrachten. Wenn dann die Säuren des Glykokolls und Leucins ein analoges Verhalten, wie die aus dem Alanin abgeschiedene Milchsäure darbieten, so ist die Beziehung der Leucinsäure zum Valeral und die der Glykolsäure zum Methylaldehyd einleuchtend:

$$\left.\begin{array}{l} C_6\,H_6\,O_6 - 2\dot{H} = C_4\,H_4\,O_2 + 2\dot{C} \\ C_{12}H_{12}O_6 - 2\dot{H} = C_{10}H_{10}O_2 + 2\dot{C} \\ C_4\,H_4\,O_6 - 2\dot{H} = C_2\,H_2\,O_2 + 2\dot{C} \end{array}\right\} \text{halbirte Atomgewichte der Säuren.}$$

---

3) *Die Bestandtheile des Gehirns.*

Dr. Wilh. Müller hat die in Wasser löslichen Bestandtheile des Menschen- und Ochsengehirns untersucht theils nach der von Liebig vorgeschlagenen Methode der Maceration mit Barytwasser, theils nach den etwas modificirten Verfahren von Städeler, Frerichs und Cloëtta.

Aus der mittelst Barytwasser erhaltenen Flüssigkeit des Menschengehirns, welche nach dem Aufkochen und der Trennung vom Coagulum gelb und stark alkalisch war, liess sich durch Kohlensäure der überschüssige Baryt nicht niederschlagen, sondern schien mit einer eiweissartigen Substanz eine Verbindung eingegangen zu haben, die sich nachher beim Verdampfen fortwährend in Gestalt weicher Membranen ausschied. Aus der letzten Mutterlauge von diesen konnten durch Alkohol die Barytsalze der beiden von Liebig angeführten Säuren nicht gewonnen werden, vielmehr schieden sich schliesslich Kochsalz und *Kreatin* aus und der Rückstand enthielt noch flüchtige Säuren der Reihe $C_4H_4O_4$. Ausserdem enthielt das Menschenhirn Milchsäure.

Das Ochsengehirn wurde mit Wasser macerirt, mit hinreichender Bleizuckerlösung gekocht und die vom Coagulum abfiltrirte etwa auf $^1/_4$ eingedampfte Flüssigkeit mit Bleiessig gefällt. In dem hierbei entstandenen Niederschlage, der unter viel Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurde, fanden sich

1) ein wenig *Harnsäure* mit einer Spur Xanthin oder Hypoxanthin;

2) viel *Inosit*, durch seine Reaction und die Analyse festgestellt; aus 50 Pfd. Gehirn wurden 10 Grm. reine Substanz gewonnen;

3) *Leucin* oder vielmehr ein dem Leucin in seinen physikalischen Eigenschaften gleichender Körper, der aber 13,89 p. C. Stickstoff enthielt.

In dem Filtrat von dem Bleiessigniederschlag ergab sich zunächst noch etwas des leucinähnlichen Stoffs, durch Alkohol und Aether ausfällbar, dann nach Vereinigung sämmtlicher Mutterlaugen bei Destillation mit Schwefelsäure eine Spur Ameisensäure und schliesslich zog Aether aus dem Retortenrückstand von dieser Destillation eine beträchtliche Menge *Milchsäure* aus. Man erhielt aus 50 Pfd. Gehirn gegen 12 Grm. milchsauren Kalk. Der durch Aether erschöpfte Retortenrückstand, durch Filtration von den Krystallen der schwefelsauren Alkalien getrennt, gab mit Kalkmilch gekocht ein klares Filtrat, welches nach hinreichender Concentration allmählich braune tafelförmige Krystalle lieferte. Diese verbrannten mit Horngeruch und Hinterlassung von kohlensaurem Kalk.

Im Gehirn des Ochsen konnte kein Kreatin gefunden werden, eben so wenig Glycin, Harnstoff, Kreatinin, Cystin, Taurin und Bernsteinsäure.

Wenn die braune Mutterlauge, aus welcher nach erneutem Zusatz von Alkohol keine Inositkrystalle sich mehr ausscheiden, mit Barytwasser neutralisirt, auf $^1/_4$ eingedampft, dann mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols versetzt und von dem dabei entstehenden Niederschlag (BaCl) abfiltrirt wird, so bilden sich beim Verdunsten des Filtrats in der syrupsdicken Lösung gelbliche körnige glänzende Krystalle, die mit Geruch nach Hornsubstanz

verbrennen und $\dot{\text{Ba}}\ddot{\text{C}}$ hinterlassen. Es ist dies das Salz einer Säure, die nicht die Eigenschaften der Inosinsäure besitzt, aber nicht näher untersucht werden konnte.

---

4) *Ueber Parabenzol.*

Mit diesem Namen bezeichnet A. H. Church (Philos. Mag. (4) XIII. No. 88. p. 415) einen dem Benzol isomeren Kohlenwasserstoff, den er schon bei einer frühern Untersuchung (s. dies. Journ. LXV, 383) beobachtete und nun genauer studirt hat, um seine Unterscheidungsmerkmale vom Benzol aufzufinden.

Das *Parabenzol* findet sich in jedem leichten Steinkohlenöl und hat einen constanten Siedepunkt von 97°, wenn es bis — 20° abgekühlt war, um es von Benzol zu befreien, und über Natrium rectificirt ist. Es konnte bisher noch nicht fest erhalten werden und hat einen dem Benzol zwar ähnlichen, aber mehr knoblauchartigen Geruch. Seine Verbindungen mit Schwefelsäure unterscheiden sich von denen des Benzols wesentlich, aber die mit Salpetersäure scheinen identisch mit denen des Benzols.

Um Nitroparabenzol zu bereiten, trägt man in 5 Vol. kaltgehaltene Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. 2 Vol. des Kohlenwasserstoffs ein, so lange sich letzterer noch sogleich auflöst, stellt etwas bei Seite und giesst dann in Wasser. Das zu Boden sinkende Oel wird erst mit Wasser, dann mit verdünnter Sodalösung gewaschen und schliesslich über Chlorcalcium getrocknet. Es stellt dann eine orangegelbe Flüssigkeit dar von aromatischem Geruch, ähnlich dem des Nitrobenzols aber nicht so angenehm und von 213° C. Siedepunkt.

Das Binitroparabenzol erhält man durch allmähliches Eintröpfeln von 2 Vol. des Kohlenwasserstoffs in ein Gemenge von 2 Vol. rauchender Schwefelsäure mit 3 Vol. rauchender Salpetersäure und nachheriges kurzes Sieden

der Masse. Durch Wasser wird die Binitroverbindung ausgefällt und durch nochmalige Behandlung mit Schwefel-Salpetersäure und wiederholte Krystallisationen aus Alkohol und Wasser von der Nitroverbindung gereinigt. Die so erhaltene Verbindung ist krystallinisch, schwach in Wasser löslich und daraus in langen weissen Nadeln ausscheidbar, schmilzt bei 88° und erstarrt bei 86°. Das Binitrobenzol, aus Alkohol krystallisirt, schmilzt bei 85,5° und erstarrt bei 83,5°, wird es aber aus Wasser umkrystallisirt, so bekommt es genau denselben Schmelz- und Erstarrungspunkt wie das Binitroparabenzol.

In 4 Vol. rauchender Schwefelsäure löst sich Parabenzol völlig nach einigen Tagen auf und bildet eine röthliche Flüssigkeit, die in Wasser gegossen farblos wird und eine der Sulphobenzolsäure isomere Säure enthält. Diese liefert mit Baryterde ein in Wasser ungemein leicht, in absolutem Alkohol wenig und in Aether nicht lösliches Salz, welches kaum krystallinische Structur darbietet. Seine Zusammensetzung ist $C_{12}H_5BaS_2O_6$, es giebt 51,03 $\dot{Ba}\dddot{S}$ zum Beweis, dass es nicht toluolschwefelsaures Salz ist.

Das Kupfersalz der Sulphoparabenzolsäure ist sehr leicht löslich und kaum krystallinisch und unterscheidet sich also von dem analogen sulphobenzolsauren Salz am stärksten.

Die freie Säure kann im Vacuo über Schwefelsäure in kleinen diliquescirenden Prismen gewonnen werden, die angenehm sauer und hinterher bitter schmecken. Sie bildet mit Ammoniak ein in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether fast nicht lösliches Salz.

Aus dem Verhalten gegen Salpetersäure ergiebt sich, dass das Parabenzol wieder in Benzol sich umändern kann und ein analoges Beispiel bieten das Cymol und das durch Schmelzen des Kamphers mit Chlorzink entstehende Camphogen, zwei ebenfalls isomere Körper, dar. Das aus Cumin bereitete und über Natrium rectificirte Cymol siedet bei 170,7°, das Camphogen dagegen bei 175° und hat einen ganz andern Geruch als Cymol. Behandelt man nach Gerhardt letzteres mit heisser concentrirter Schwefel-

säure und nachher mit Wasser, so bekommt es den Geruch des Camphogens, und auch, wie der Verf. beobachtet hat, denselben Siedepunkt.

---

5) *Künstliche Darstellung der Margarinsäure.*

Die von Heintz zuerst ausgesprochene Ansicht, dass die festen fetten Säuren nur ein durch 4 theilbares Atomgewicht besitzen, hat G. Becker (Ann. d. Chem. u. Pharm. CII, 209) dazu bewogen, die Darstellung der neuerlich als Gemenge erwiesenen Margarinsäure auf künstlichem Wege zu versuchen. Denn wenn auch die in den natürlichen Fetten auftretende Säure $C_{34}H_{34}O_4$ ein Gemenge zweier andern ist, so hat doch die Ansicht Heintz's zu wenig Stütze in den niedrigen Gliedern dieser Säurereihe, deren Atomgewicht durch 4 theilbar ist.

Die Darstellung der Margarinsäure unternahm der Verf. nach der bekannten Methode der Umwandlung der Cyanverbindung eines Alkoholradikals mit kochender Kalilauge. Zu diesem Zweck musste Cyancetyl dargestellt werden. Es wurde Walrath mit alkoholischer Kalilösung verseift, mit Chlorbaryum gefällt, der abgesonderte Cetylalkohol nochmals ebenso behandelt und zuletzt mit heissem Wasser rein gewaschen. Durch Erwärmen des Aethals auf dem Sandbade und abwechselndes Eintragen von Jod und Phosphor, Abgiessen des Produkts, Waschen mit warmem Wasser und Auskochen mit wenig Weingeist erhielt man das Cetyljodür und durch Kochen des letztern mit einer alkoholischen Lösung von Cyankalium das Cetylcyanür. Das Kochen wurde mehrere Tage lang fortgesetzt in einem Apparat, welcher das Zurückfliessen der verdichteten Destillationsprodukte bewerkstelligte. Bei der Behandlung des vom Weingeist schliesslich befreiten Retorteninhalt mit heissem Wasser schied sich das Cyancetyl in Gestalt eines geschmolzenen Fettes an der Oberfläche aus. Es war noch braun gefärbt und enthielt Margarinsäure beigemengt, die augenscheinlich durch das alkalische

Cyankalium entstanden war und beim Umkrystallisiren des Cyancetyls aus Weingeist grösstentheils herauskrystallisirte. Die Reinigung davon ist so schwer, dass die Analyse der Cyanverbindung zwar im Stickstoffgehalt gut übereinstimmende Resultate gab, aber im Kohlenstoffgehalt eine Differenz von 3 p. C.

Das Cyancetyl ist nicht in Wasser, leicht in Aether und heissem Weingeist löslich, schmilzt in gelinder Wärme und erstarrt undeutlich krystallinisch.

Auf dieselbe Weise, wie das Cyancetyl dargestellt wurde, zersetzte man es mittelst weingeistiger Kalilösung. Nach Abdestillation des Weingeistes und Zusatz von Salzsäure schied sich die Margarinsäure als Fettschicht an der Oberfläche aus. Sie wurde in alkoholischer Lösung durch ebensolche Bleizuckerlösung gefällt, das ausgewaschene Bleisalz durch Salzsäure zerlegt und die dadurch erhaltene Säure mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Die perlglänzenden Schuppen waren in Aether und heissem Weingeist in jedem Verhältniss löslich nnd hatten 52—53° C. Schmelzpunkt. Die bei 100° getrocknete Säure enthielt 75,22 p. C. Kohlenstoff und 12,84 p. C. Wasserstoff. Das daraus dargestellte, mit Alkohol gewaschene Barytsalz enthielt bei 100° getrocknet 20,17 p. C. Baryum. Die heisse weingeistige Lösung der Säure wurde mit ebensolcher Lösung von essigsaurem Baryt fractionirt gefällt, so dass man drei Barytsalze, A. B. C., erhielt, und die Säure aus dem ersten dieser Salze nochmals in drei partielle Fällungen, D. E. F., verarbeitet. Die Säure aus diesen verschiedenen Salzen hatte folgende Schmelzpunkte und nachstehende Zusammensetzung

	A.	B.	C.	D.	E.	F.	Berechnet n. $C_{34}H_{34}O_4$.
C	75,79	—	—	—	75,54	75,85	75,56
H	12,35	12,1	—	—	12,59	12,39	12,59
O	12,86	—	—	—	11,87	11,76	11,85
Schmelzp.:	52-53° C.		49° C.	52-53° C.	52-53° C.	52-53° C.	
Procent. Barytgehalt d. Barytsalzes	20,08 20,03	19,55	—	—	19,17	20,23	20,40

Vergleicht man die obigen Zahlen mit den entsprechenden für die benachbarten fetten Säuren, nämlich Pal-

mitin- und Stearinsäure, so kann man sich nur für die Identität mit der Margarinsäure entscheiden. Das Auffallende ist aber dann der niedrige Schmelzpunkt, der übereinstimmend in allen Produkten unter dem erwarteten gefunden wurde. Indessen solche Regelmässigkeit wie für die Siedepunkte der Glieder einer homologen Reihe kennen wir noch nicht für ihre Schmelzpunkte.

Den Einwand, dass der Verf. zufolge der Anwendung des rohen Walraths von Haus aus Gemenge von fetten Säuren und diesen entsprechenden Alkoholen verarbeitete, hat er sich selbst gemacht, aber für irrelevant gehalten, da die Beimengungen nur unbedeutend sind und die Margarinsäure später durch partielle Fällungen zu reinigen war.

---

6) *Bereitung des valeriansauren Ammoniaks.*

Die häufige Anwendung dieses Salzes als Heilmittel hat Robiquet (Journ. d. Pharm. XXXI. Jan. 1857. p. 9) zu einer bequemen Bereitungsweise veranlasst. Er macht ein Gemenge von 50 Grm. Salmiak mit 100 Th. gelöschten Kalk, stellt darüber eine Schaale mit 20 Grm. öliger Valeriansäure und überdeckt das Ganze mit einer Glasglocke. Nach ein oder zwei Tagen sammelt er das völlig weisse Salz, welches sich nach Zerbröckelung der obern Kruste aus der sämmtlichen Valeriansäure gebildet hat und verschliesst es sogleich in gut getrocknete Flaschen. Es erhält sich nur schwer rein, denn an der Luft wird es bald gefärbt und sauer.

XIX.

Ueber die Constitution des Harnstoffs, so wie der zweibasische Radikale enthaltenden Amide.

Von

W. Heintz.

(Aus der Zeitschr. f. d. Gesammte Naturw. Juli 1857.
Vom Verf. mitgetheilt.)

Der zuerst im Harn des Menschen aufgefundene, später von Wöhler aus cyansaurem Ammoniumoxyd künstlich dargestellte Harnstoff besteht bekanntlich aus $C_2H_4N_2O_2$. Diese empirische Formel ist ohne Zweifel die richtige. Welche Constitution aber dieser Körper hat, darüber sind wir bis diesen Augenblick in Ungewissheit. Seine rationelle Formel ist durchaus noch nicht festgestellt. Einige Chemiker meinen, Cyan sei noch in demselben als Radikal enthalten, und schreiben seine Formel nach der Typentheorie $\left.\begin{matrix}NH_3(C_2N)\\H\end{matrix}\right\}O_2$, während sie dem cyansauren Ammoniumoxyd die Formel $\left.\begin{matrix}C_2N\\NH_4\end{matrix}\right\}O_2$ beilegen. Jene Formel kann aber keinen Falls die richtige für den Harnstoff sein. Denn wenn sich dieser Körper mit Wasserstoffsäuren verbindet, so geschieht dies so, dass der Wasserstoff derselben mit in die Verbindung eingeht. Vereinigt sich damit eine Sauerstoffsäure, so treten die Elemente des Hydratwassers gleichfalls stets in die Verbindung ein. Wäre aber der Harnstoff wirklich, wie jene Formel ausdrückt, ein dem Ammoniumoxydhydrattypus gemäss zusammengesetzter Körper, so müssten seine Verbindungen so entstehen, dass nur das *Radikal* der Säure in die Verbindung einginge und zwar unter gleichzeitigem Austritt eines Aequivalents Wasserstoff in Form von Wasser, mit anderen Worten der Wasserstoff des Hydratwassers des

Ammoniumoxydhydrates müsste einfach durch das Radikal der Säure ersetzt werden.

Die eben angeführten Thatsachen weisen dagegen mit Entschiedenheit nach, dass der Harnstoff ein dem Ammoniaktypus angehörender Körper ist. Er muss ein solcher sein, weil er, wie das Ammoniak, sich mit Wasserstoffsäuren verbindet, ohne dass Wasser aus der Verbindung austritt, und mit Sauerstoffsäuren nie anders als unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasser. Wollte man aber, während man diese Ansicht bei der Aufstellung einer rationellen Formel für den Harnstoff zu Grunde legte, doch noch die Ansicht festhalten, dass in diesem Körper noch Cyan als Radikal enthalten sei, so würde man annehmen müssen, dass der Harnstoff ein Ammoniak sei, in welchem ein Aequivalent Wasserstoff durch Cyan, die beiden andern aber durch H_4O_2 ersetzt sind. Nur aus Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Radikale sind indessen bis jetzt noch nicht bekannt. Es würde zu gewagt sein, sie zuerst im Harnstoff anzunehmen, dessen Zusammensetzung sich, wenn man nur von der Ansicht abgeht, darin das Radikal Cyan als vorhanden anzunehmen, so leicht mit dem Ammoniaktypus vereinigen lässt.

Diejenigen Chemiker, welche noch Cyan in dem Harnstoff annehmen, machen den Fehler bei der Beurtheilung seiner rationellen Zusammensetzung, zu viel Werth auf die Bildungsweise zu legen, während dafür eigentlich die Zersetzungsprodukte massgebend sein sollten. Denn wir kennen eine grosse Menge von Fällen, wo organische Körper nach ihrer Bildung in andere, ihren physikalischen Eigenschaften nach ganz verschiedene, aber gleich zusammengesetzte sich verwandeln, und dann ist in der Regel nachzuweisen, dass das darin enthaltene organische Radikal in ein anderes übergegangen ist. So grade ist es bei dem Harnstoff. Indem Cyansäurehydrat sich mit Ammoniak verbindet, entsteht zunächst cyansaures Ammoniumoxyd, das von Harnstoff gänzlich verschieden ist. Dampft man aber die Lösung dieses Körpers im Wasser ein, so verwandelt er sich in Harnstoff, in dem nun nicht mehr Cyan enthalten zu sein braucht. Der Beweis aber, dass in der

That Cyan nicht im Harnstoff angenommen werden darf, liegt in der obigen Deduction.

Zwei Thatsachen, welche in neuester Zeit von Natanson ermittelt sind, zeigen aber entschieden, dass ein anderes Radikal in dem Harnstoff enthalten ist. Die oben angegebene Bildungsweise des Harnstoffs aus cyansaurem Ammoniumoxyd ist nämlich nicht die einzige. Natanson*) hat sowohl durch Einwirkung von Ammoniak auf Kohlensäure Aether bei 180° C., als auf Phosgengas Harnstoff erzeugt, und diesen Körper bei diesen Reactionen unmittelbar erhalten, ohne dass sich vorher ein anderer Körper gebildet hätte, wie dies bei seiner Erzeugung aus cyansaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniumoxyd der Fall ist. Diese Entstehungsweisen des Harnstoffs, welche durch folgende Formeln:

$$1)\quad \left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_4H_5)(C_4H_5)\end{matrix}\right\}O_4 + 2NH_3 = N_2\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right. + 2\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

$$2)\quad \left.\begin{matrix}C_2O_2\\Cl_2\end{matrix}\right\} + 4NH_3 = N_2\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right. + 2\left.\begin{matrix}NH_4\\Cl\end{matrix}\right\}$$

ausgedrückt werden können, sprechen sehr für die Annahme, dass der Harnstoff das Amid der Kohlensäure ist. Man weiss ja, dass die Amide der Säureradikale am leichtesten durch Einwirkung von Ammoniak auf den Aether oder auf die Chlorverbindung des Säureradikals entstehen.

Mit dieser Ansicht stimmen aber auch die Zersetzungsweisen des Harnstoffs vollkommen überein. Denn es ist allgemein bekannt, wie leicht der Harnstoff bei Gegenwart von Wasser in Kohlensäure, Ammoniak und Wasser übergehen kann. Ferner entsteht auch Kohlensäure und Stickstoff, wenn der Harnstoff unter dem Einfluss der salpetrigen Säure zersetzt wird, und diese Säure ist ja schon vielfach als Mittel benutzt worden, um die Natur des Säureradikals in einem Amide zu ermitteln. Sie zerlegt die

*) Dies. Journ. LXIX, 255.

Amide in die Säure des Radikals des Amids, in Stickstoff und Wasser nach der Formel:

$$N\begin{cases}R\\H\\H\end{cases} + NO_3 = \left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\} O_2 + 2N + HO.$$

Allerdings kann der Harnstoff auch so zerlegt werden, dass wieder ein cyansaures Salz daraus entsteht. Denn wenn man ihn mit einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd kocht, so bildet sich salpetersaures Ammoniumoxyd und cyansaures Silberoxyd. Hier ist die Zersetzung allerdings, wenn man die Formel für den Harnstoff

$$N_2\begin{cases}C_2O_2\\H_2\\H_2\end{cases}$$

schreibt, wie dies oben geschehen ist, nicht ganz verständlich, weil aus dieser Formel nicht hervorgeht, warum das eine Aequivalent Stickstoff zu Ammonium wird, das andere aber wieder in Cyan übergeht. Gewöhnlich pflegen doch die Amide so verändert zu werden, dass der gesammte Stickstoffgehalt als gleichwerthig erscheint. In obiger Formel ist nicht ausgedrückt, dass er nicht gleichwerthig ist.

Man kann aber die Formel des Harnstoffs mit Beibehaltung des Radikals Carbonyl in demselben auch so umformen, dass die beiden Aequivalente Stickstoff als nicht gleichwerthig erscheinen. Sie erhält dann folgende Gestalt:

$$\begin{cases}C_2O_2\\NH_4\end{cases}$$

Der Harnstoff ist dann einem Aequivalent Ammoniak gleich zu setzen, in welchem zwei Aequivalente Wasserstoff durch das zweibasische Radikal Carbonyl (C_2O_2), das dritte aber durch Ammonium ersetzt ist.

Mit dieser Annahme verträgt sich vollkommen die gewöhnliche Zersetzungsweise des Harnstoffs in Kohlensäure und Ammoniak. Sie kann durch folgende Forme ausgedrückt werden:

$$\left.\begin{matrix}KK\\HH\end{matrix}\right\} O_4 + N\begin{cases}C_2O_2\\NH_4\end{cases} = \left.\begin{matrix}KK\\C_2O_2\end{matrix}\right\} O_4 + N\begin{cases}H\\H\\NH_4\end{cases}$$

Ein solches Ammoniak, in welchem ein Aequivalent Wasserstoff durch Ammonium vertreten wäre, kann aber nicht bestehen. Es setzt sich sogleich in Ammoniak um. Das Ammonium zerlegt sich in Ammoniak und Wasserstoff und dieser verbindet sich mit dem Stickstoff und den beiden restirenden Aequivalenten Wasserstoff ebenfalls zu Ammoniak.

Die Zersetzung, welche salpetersaures Silberoxyd einleitet, erklärt sich nun leicht durch folgende Gleichung:

$$\not{N}\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\ \not{N}\not{H}_4\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\not{N}O_4\\ Ag\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}\not{N}O_4\\ \not{N}\not{H}_4\end{matrix}\right\}O_2 + \not{N}\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\ Ag\end{matrix}\right.$$

Der letztere Körper setzt sich aber sogleich in $\left.\begin{matrix}C_2\not{N}\\ Ag\end{matrix}\right\}O_2$ um. Oder kann man diesen Körper nicht vielleicht wirklich als ein Ammoniak betrachten, in dem zwei Aequivalente Wasserstoff durch Carbonyl, das dritte durch Silber vertreten ist? Dann müsste freilich die Cyansäure die Formel

$$\not{N}\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\ \not{H}\end{matrix}\right.$$

haben, sie würde das Carbamid sein. Dafür spricht in der That der Umstand, dass dieser Körper bei Gegenwart von Wasser sofort in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt wird. —

Die obige Ansicht für die Zusammensetzung des Harnstoffs erklärt auch die schwach basischen Eigenschaften desselben. Diejenigen Verbindungen des Ammoniaktypus, in welchem der dritte Theil des Wasserstoffs des letztern durch ein Säureradikal vertreten ist, pflegen indifferent zu sein, weil die positive Natur des Ammoniaks aufgehoben wird durch die negative Beschaffenheit des Radikals. Nach obiger Formel sind nun sogar zwei Drittel des Wasserstoffs des Ammoniaktypus durch das zweibasische Säureradikal Carbonyl vertreten, allein dessen negative Natur wird mehr als aufgehoben durch das stark positive Radikal Ammonium, so dass die Verbindung, welche durch obige Formel ausgedrückt wird, allerdings, wie der Harnstoff wirklich, schwach basische Eigenschaften haben kann.

Es giebt aber einen entschiedenen Beweis, dass die

Formel $N_2\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right.$ nicht die richtige für den Harnstoff sein kann. Wäre sie nämlich richtig, so müsste der Harnstoff, wenn er sich mit Sauerstoffsäuren verbindet, zwei Atome der Hydrate derselben aufnehmen. Denn er wäre nach dem doppelten Ammoniaktypus zusammengesetzt, müsste also so zu sagen ein zweisäuriger Körper sein, d. h. er müsste zwei Atome Säure sättigen. Dies ist nun nicht der Fall; die salpetersaure Verbindung enthält auf ein Aequivalent Harnstoff nur ein Aequivalent der Säure, und die oxalsaure wegen der zweibasischen Natur der Oxalsäure auf ein Aequivalent der Säure zwei Aequivalente Harnstoff.

Wollte man die Formeln des salpetersauren, oxalsauren und salzsauren Harnstoffs mit der Annahme der Formel $N_2\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right.$ vereinigen, so könnten sie nur sein $N_2\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\\H_2\\H\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2$

$2(N_2\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\\H_2\\H\\C_4O_4\end{matrix}\right\}O_4$, und $N_2\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\\H_2\\H\\Cl\end{matrix}\right\}$ Diese Formeln wären aber ganz abnorm, denn eine Verbindung von zwei Aequivalenten Stickstoff mit sieben Aequivalenten Wasserstoff (die Formel C_2O_2 repräsentirt ja zwei Aequivalente Wasserstoff) kann unmöglich äquivalent sein einer Verbindung von einem Aequivalent Stickstoff und vier Aequivalenten Wasserstoff.

Viel einfacher werden die Formeln dieser Verbindungen, wenn man die Zusammensetzung des Harnstoffs durch $N\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\NH_4\end{matrix}\right.$ ausdrückt. Sie sind dann folgende:

$$N\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\NH_4\\H\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2 \qquad 2(N\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\NH_4\\H\\C_4O_4\end{matrix}\right\}O_4 \quad \text{und} \quad N\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\NH_4\\H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Sie entsprechen dann vollkommen dem Ammoniumoxydhydrat:

$$\left.\begin{matrix} N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right. \\ H\end{matrix}\right\} O_2$$

und dem Chlorammoniumtypus:

$$\begin{matrix} N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right. \\ Cl\end{matrix}$$

Noch complicirter würde bei Anwendung der früheren Schreibweise der Formel des Harnstoffs die des basisch salzsauren Harnstoffs werden, welcher von Dessaignes*) entdeckt worden ist. Dieser Körper besteht nämlich aus zwei Aequivalenten Harnstoff und einem Aequivalent Chlorwasserstoff. Ist die Formel des Harnstoffs:

$$N\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\NH_4\end{matrix}\right.$$

so stellt sich die dieser Verbindung einfach wie folgt heraus:

$$\begin{matrix} N\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\NH_4\\H\end{matrix}\right\} \\ Cl\end{matrix} + N\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\NH_4\end{matrix}\right.$$

Auch der von Kodweiss**) entdeckte, von Wiedemann***) analysirte cyansaure Harnstoff spricht für die neue Formel des Harnstoffs. Er besteht nämlich aus:

$$\left.\begin{matrix} N\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\NH_4\\H\end{matrix}\right\} H, H \\ C_6N_3\end{matrix}\right\} O_6$$

Eben so sprechen dafür die Verbindungen des Harnstaffs mit organischen Säuren, welche neuerdings von

---

*) *Journ. de Pharmacie T. 25, p. 31.*

**) Poggend. Ann. Bd. XIX, S. 11.

***) Dies. Journ. XLIII, 271.

Hlasiwetz*) dargestellt worden sind. Die Formeln dieser Verbindungen sind:

1) Bernsteinsaurer Harnstoff $\left.\begin{array}{l} C_8H_4O_4 \\ 2\left(N\left\{\begin{array}{l}C_2O_2\\NH_4\\H\end{array}\right\}\right. \end{array}\right\}O_4$

2) Oxypicrins. Harnstoff $\left.\begin{array}{l} C_{12}\left\{\begin{array}{l}H_2\\(NO_4)_3\end{array}\right\}O_2 \\ N\left\{\begin{array}{l}C_2O_2\\NH_4\\H\end{array}\right\} \end{array}\right\}O_2 + N\left\{\begin{array}{l}C_2O_2\\NH_4\end{array}\right.$ **)

3) Mekons. Harnstoff $\left.\begin{array}{l} C_{14}HO_8 \\ 3\left(N\left\{\begin{array}{l}C_2O_2\\NH_4\\H\end{array}\right.\right. \end{array}\right\}O_6$

4) Parabans. Harnstoff $\left.\begin{array}{l} C_6N_2O_2 \\ N\left\{\begin{array}{l}C_2O_2\\HN_4,H\\H\end{array}\right. \end{array}\right\}O_4$

5) Phloretins. Harnstoff $\left.\begin{array}{l} C_{18}H_9O_4 \\ N\left\{\begin{array}{l}C_2O_2\\NH_4\\H\end{array}\right\} \end{array}\right\}O_2 + \left.\begin{array}{l}C_{18}H_9O_4\\H\end{array}\right\}O_2 + HO$

6) Galluss. Harnstoff $\left.\begin{array}{l} C_{14}H_4O_6 \\ N\left\{\begin{array}{l}C_2O_2\\HN_4,H\\H\end{array}\right. \end{array}\right\}O_4$

Die übrigen von Hlasiwetz untersuchten Verbinbindungen habe ich nicht erwähnt, weil ihre Formeln mir nicht genügend festgestellt erscheinen. So z. B. hat er von dem weinsauren und von dem Alloxantin-Harnstoff nur eine Stickstoff-, von der weinsauren Harnstofftalkerde nur eine Talkerde-Bestimmung ausgeführt, und bei der Analyse des citronensauren Harnstoffs fand er über 0,5 p. C.

---

*) Sitzungsber. der Akad. der Wissensch. zu Wien. März 1856; Dies. Journ. LXIX, 100.

**) In dieser Formel ist freilich 1 At. Wasser mehr angenommen, als Hlasiwetz voraussetzt. Er hat jedoch nur eine Stickstoffbestimmung (27,07 p. C.) ausgeführt, und deren Resultat stimmt besser mit obiger Formel, als mit der von Hlasiwetz aufgestellten. Jene erfordert 26,85 p. C., diese 27,52 p. C. Stickstoff.

Wasserstoff mehr, als die von ihm aufgestellte Formel erfordert.

Die Verbindungen des Harnstoffs mit Basen sind wahrscheinlich denen des Ammoniaks mit denselben Basen analog. Von ersteren kennt man freilich bis jetzt nur die mit Quecksilberoxyd und Silberoxyd.

Von dem Silberoxyd kennt man sowohl mit dem Ammoniak als mit dem Harnstoff nur eine solche Verbindung. Die des letzteren besteht nach Liebig aus:

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ \not{N}\,\not{H}\not{N}_4 \\ Ag \end{matrix}\right\} \\ Ag \end{matrix}\right\} O_2 + AgO.$$

Wenn man indessen die Resultate seiner Analysen betrachtet, so stimmen sie im Mittel besser mit der Formel

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ \not{N}\,\not{N}\not{H}_4 \\ \not{H} \end{matrix}\right\} \\ Ag \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} Ag \\ Ag \end{matrix}\right\} O_2,$$

welche überdies wahrscheinlicher sein möchte. Folgende Zusammenstellung zeigt dies deutlich:

	Im Mittel gefunden von Liebig.	Berechnet nach $3AgO + C_2\not{H}_4\not{N}_2O_2$	Berechnet nach $3AgO + \not{H}O + C_3\not{H}_4\not{N}_2O_2$
Silberoxyd	84,43	85,29	83,45
Harnstoff	14,25	14,71	14,39
Verlust od. Wasser	1,32	—	2,16
	100,00	100,00	100,00

Der geringe Ueberschuss an Silberoxyd mag dadurch bedingt sein, dass der Harnstoff eine geringe Menge desselben ungebunden gelassen hatte, oder vielleicht dadurch, dass eine kleine Menge einer an Silberoxyd reicheren Verbindung beigemengt war, wie wir sie von dem Quecksilberoxyd mit dem Harnstoff kennen.

Die Zusammensetzung der Ammoniakverbindung des Silberoxydes kennen wir leider nicht genau, weil dieselbe, das Berthollet'sche Knallsilber, so äusserst leicht zersetzt wird. Da es dabei aber in Wasser, Stickgas und Silber zerfällt, so kann seine Formel wohl die analoge sein, nämlich:

$$\left.\begin{array}{l} N\left\{\begin{array}{l}H\\H\\H\\H\end{array}\right. \\ Ag\end{array}\right\}O_2 + \left.\begin{array}{l}Ag\\Ag\end{array}\right\}O_2$$

Ein so zusammengesetzter Körper kann eben in $N, 4HO$ und 3 Ag zerfallen.

Von den Quecksilberoxydverbindungen des Amm besteht die hellgelbe nach Kane's Analysen aus:

$$\left.\begin{array}{l} N\left\{\begin{array}{l}H\\H\\H\\H\end{array}\right. \\ Hg\end{array}\right\}O_2 + \left.\begin{array}{l}Hg\\Hg\end{array}\right\}O_2 + HO,$$

welche Formel sich nicht ganz in die Typentheor reiht. Sie müsste ein Atom Wasser weniger ent Dieser Verbindung scheint keine der von Liebi deckten Harnstoffverbindungen des Quecksilberoxyds zusammengesetzt zu sein. Allerdings enthält die ei selben auf ein Aequivalent Harnstoff drei Aequi Quecksilberoxyd. Allein aus Liebig's Analyser hervor, dass sie kein Wasser enthält. Ihre Formel demnach sein:

$$\left.\begin{array}{l} N\left\{\begin{array}{l}C_2O_2\\NH_4\\Hg\end{array}\right. \\ Hg\end{array}\right\}O_2 + HgO.$$

Diese Formel schliesst sich auch nicht rec Typentheorie an. Sie enthält ein Atom Wasser zu

Die Zusammensetzung der braunen Ammoniak dung des Quecksilberoxydes ist nach Hirzel's*) An

$$\left.\begin{array}{l} N\left\{\begin{array}{l}H\\H\\H\\Hg\end{array}\right. \\ Hg\end{array}\right\}O_2 + \left.\begin{array}{l}Hg\\Hg\end{array}\right\}O_2.$$

Dies liess sich schon vorher vermuthen, da Körper durch Salpetersäure in eine weisse Verb

*) Dr. H. Hirzel, über die Einwirkung des Quecksilb auf das Ammoniak u. d. Ammoniakverbindungen. Leipzig 18

übergeht, in der auf vier Aequivalente Quecksilberoxyd ein Aequivalent Ammoniak enthalten ist.

Er ist also der andern von Liebig entdeckten Quecksilberoxydverbindung des Harnstoffes analog zusammengesetzt, deren Formel

$$\left.\begin{matrix}\bar{\mathrm{N}}\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2O_2}\\ \bar{\mathrm{N}}\bar{\mathrm{H}}_4\end{matrix}\right\}\\ \mathrm{Hg}\\ \mathrm{Hg}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2} + \left.\begin{matrix}\bar{\mathrm{H}}\mathrm{g}\\ \bar{\mathrm{H}}\mathrm{g}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2} \text{ ist.}$$

Von dem Chlornatrium kennen wir bis jetzt keine Verbindung mit dem Ammoniak, wohl aber mit dem Harnstoff. Diese besteht aus:

$$\left.\begin{matrix}\bar{\mathrm{N}}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2O_2}\\ \bar{\mathrm{N}}\bar{\mathrm{H}}_4\\ \mathrm{Na}\end{matrix}\right\}\\ \bar{\mathrm{C}}\mathrm{l}\end{matrix}\right\}$$

Die frühere Formel des Harnstoffs lässt sich mit dieser Zusammensetzung nicht vereinigen.

Dasselbe gilt von der neulich von Dessaignes*) dargestellten Verbindung des Harnstoffs mit Chlorammonium, deren Zusammensetzung leicht durch die Formel:

$$\left.\begin{matrix}\bar{\mathrm{N}}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2O_2}\\ \bar{\mathrm{N}}\bar{\mathrm{H}}_4\\ \bar{\mathrm{N}}\bar{\mathrm{H}}_4\end{matrix}\right\}\\ \bar{\mathrm{C}}\mathrm{l}\end{matrix}\right\}$$

auszudrücken ist.

Von den Verbindungen von Chlormetallen mit Harnstoff, welche neuerdings von Neubauer und Kerner**) dargestellt worden sind, lässt sich nur eine mit beiden Formeln für den Harnstoff vereinigen. Es ist dies die Cadmiumchloridverbindung, die aus einem Atom Harnstoff und zwei Atomen Cadmiumchlorid besteht. Die Formel für diesen Körper kann sein:

*) *Journ. de pharm. T. 32, p. 37.*
**) D. Journ. LXXI, 183.

$$N_2 \left\{ \begin{matrix} C_2O_2 \\ H_2 \\ H_2 \\ Cd_2 \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} \text{ oder } N \left\{ \begin{matrix} C_2O_2 \\ NH_4 \\ Cd \\ Cl \end{matrix} \right\} + \begin{matrix} Cd \\ Cl \end{matrix} \text{ oder } N \left\{ \begin{matrix} C_2O_2 \\ NH_4 \\ Cd \\ Cd \end{matrix} \right\} C$$

Dagegen spricht die Zusammensetzung des Harnst
zink- und Kupfer-Chlorids entschieden für die neue Forr
des Harnstoffs. Sie sind:

$$= N \left\{ \begin{matrix} C_2O_2 \\ NH_4 \\ Zn \\ Cl \end{matrix} \right\} \text{ und } N \left\{ \begin{matrix} C_2O_2 \\ NH_4 \\ Cu \\ Cl \end{matrix} \right\}$$

Diesen Körpern analoge Ammoniakverbindungen s
bekannt, dagegen nicht eine jener Chlorcadmiumverbindu
entsprechende.

Die Quecksilberchlorid-Verbindungen des Ammoni
und des Harnstoffs sind analog zusammengesetzt. Zu
möchte man glauben, dass die letztere den Beweis lief
dürfte, dass doch die Formel des Harnstoffs:

$$= N_2 \left. \begin{matrix} C_2O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\}$$

sei, denn bei dieser Annahme lässt sich die Quecksilb
oxyd-Verbindung betrachten als:

$$N_2 \left. \begin{matrix} C_2O_2 \\ H_2 \\ H_2 \\ Hg_2 \\ Cl_2 \end{matrix} \right\}$$

Allein die Analogie mit dem Ammoniak lehrt, d
dem nicht so ist. Beide Formeln müssen vielmehr:

$$N \left. \begin{matrix} H \\ H \\ H \\ Hg \\ Hg \end{matrix} \right\} Cl_2 \text{ und } N \left. \begin{matrix} C_2O_2 \\ NH_4 \\ Hg \\ Hg \end{matrix} \right\} Cl_2$$

geschrieben werden. Beide Verbindungen sind dem Qu
silberchloridsalmiak ganz analog zusammengesetzt, des
Formel ist:

$$\left.\begin{array}{l}N\left.\begin{array}{l}H\\H\\H\\H\end{array}\right\}\\Hg\end{array}\right\}Cl_2.$$

Die Formeln für diejenigen Verbindungen des Harnstoffs mit salpetersauren Salzen, für welche wir noch keine Analoga des Ammoniaks kennen, sind folgende:

$$\left.\begin{array}{l}N\left\{\begin{array}{l}C_2O_2\\NH_4\\Na\end{array}\right\}\\NO_4\end{array}\right\}O_2+\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O_2,\quad \left.\begin{array}{l}N\left\{\begin{array}{l}C_2O_2\\NH_4\\Ca\end{array}\right\}\\NO_4\end{array}\right\}O_2+2N\left\{\begin{array}{l}C_2O_2\\NH_4\end{array}\right\},$$

$$\left.\begin{array}{l}N\left\{\begin{array}{l}C_2O_2\\NH_4\\Mg\end{array}\right\}\\NO_4\end{array}\right\}O_2+N\left\{\begin{array}{l}C_2O_2\\NH_4\end{array}\right\}.$$

In letztern beiden Verbindungen scheint der Harnstoff, wie oft das Ammoniak, in ähnlicher Weise aufzutreten, wie das Krystallwasser. Freilich scheint die letzte Verbindung abweichend von der Typentheorie zusammengesetzt zu sein.

Ebenso ist aber auch die bekannte Verbindung des salpetersauren Silberoxydes mit dem Ammoniak von der Typentheorie abweichend. Nach Mitscherlich's Analysen besteht sie nämlich aus

$$\left.\begin{array}{l}N\left.\begin{array}{l}H\\H\\H\\Ag\end{array}\right\}\\NO_4\end{array}\right\}O_2+NH_3,$$

und man könnte sie nur dieser Theorie einreihen, wenn man sie schriebe

$$\left.\begin{array}{l}N\left.\begin{array}{l}NH_4\\H\\H\\Ag\end{array}\right\}\\NO_4\end{array}\right\}O_2.$$

Das hiesse jedoch der Formel dieses Körpers Gewalt anthun nur zu dem Zweck, sie der Typentheorie anzupassen. Freilich darf man die Möglichkeit der Existenz

eines Ammoniaks in dem ein Aequivalent Wasserstoff dur Ammonium vertreten ist, nicht mehr leugnen, wenn b wiesen ist, dass der Harnstoff ein solches Ammoniak i

Dagegen die eine der Harnstoffverbindungen des s petersauren Silberoxyds schliesst sich dieser Theorie vo kommen an. Sie besteht aus: $\not{N}\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2C_2\\ \not{N}\not{H}_4\\ Ag\end{matrix}\right\}\\ \not{N}O_4\end{matrix}\right\}O_2$. Die ande aber muss als $\not{N}\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2O_2\\ \not{N}\not{H}_4\\ Ag\end{matrix}\right\}\\ \not{N}O_4\end{matrix}\right\}O_2+\left.\begin{matrix}Ag\\ \not{N}O_4\end{matrix}\right\}O_2$ betrachtet w den. Ihre Zusammensetzung verträgt sich jedoch mit Formel $\not{N}_2\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\ \not{H}_2\\ \not{H}_2\end{matrix}\right.$ für den Harnstoff. Dieselbe wür wenn man diese Formel annehmen wollte, sogar einfac sein, nämlich

$$\not{N}_2\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2O_2\\ \not{H}_2\\ \not{H}_2\\ Ag_2\end{matrix}\right\}\\ (\not{N}O_4)_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

Endlich die Verbindungen des salpetersauren Que silberoxyds mit Harnstoff und Ammoniak verleugnen Analogie beider Körper nicht. Für die des Ammoni giebt man folgende Formeln an

1) $3\left\{\begin{matrix}\not{N}\not{H}_4\\ NO\end{matrix}\right\}O_2+2\left.\begin{matrix}Hg\\ Hg\end{matrix}\right\}O_2$; 2) $\not{N}\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\not{H}\\ \not{H}\\ \not{H}\\ Hg\end{matrix}\right\}\\ NO_4\end{matrix}\right\}O_2+HgO$;

3) $\not{N}\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\not{H}\\ \not{H}\\ Hg\\ Hg\end{matrix}\right\}\\ NO_4\end{matrix}\right\}O_2+HgO$; 4) $\not{N}\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\not{H}\\ \not{H}\\ Hg\\ Hg\end{matrix}\right\}\\ NO_4\end{matrix}\right\}O_2+\left.\begin{matrix}Hg\\ Hg\end{matrix}\right\}C$

5) $\not{N}\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\not{H}\\ \not{H}\\ Hg\\ Hg\end{matrix}\right\}\\ NO_4\end{matrix}\right\}O_2+2\left\{\begin{matrix}Hg\\ Hg\end{matrix}\right\}O_2$;

$$\left.\begin{matrix} N\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix} \\ Hg\end{matrix}\right\} Cl_2.$$

Die Formeln für diejenigen Verbindungen des Harnstoffs mit salpetersauren Salzen, für welche wir noch keine Analoga des Ammoniaks kennen, sind folgende:

$$\left.\begin{matrix} N\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\NH_4\\Na\end{matrix}\right\} \\ NO_4\end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O_2, \quad \left.\begin{matrix} N\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\NH_4\\Ca\end{matrix}\right\} \\ NO_4\end{matrix}\right\} O_2 + 2N\left.\begin{matrix}C_2O_2\\NH_4\end{matrix}\right\},$$

$$\left.\begin{matrix} N\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\NH_4\\Mg\end{matrix}\right\} \\ NO_4\end{matrix}\right\} O_2 + N\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\NH_4\end{matrix}\right\}.$$

In letztern beiden Verbindungen scheint der Harnstoff, wie oft das Ammoniak, in ähnlicher Weise aufzutreten, wie das Krystallwasser. Freilich scheint die letzte Verbindung abweichend von der Typentheorie zusammengesetzt zu sein.

Ebenso ist aber auch die bekannte Verbindung des salpetersauren Silberoxydes mit dem Ammoniak von der Typentheorie abweichend. Nach Mitscherlich's Analysen besteht sie nämlich aus

$$\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} N\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix} \\ Ag\end{matrix}\right\} \\ NO_4\end{matrix}\right\} O_2 + NH_3,$$

und man könnte sie nur dieser Theorie einreihen, wenn man sie schriebe

$$\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} N\begin{matrix}NH_4\\H\\H\end{matrix} \\ Ag\end{matrix}\right\} \\ NO_4\end{matrix}\right\} O_2.$$

Das hiesse jedoch der Formel dieses Körpers Gewalt anthun nur zu dem Zweck, sie der Typentheorie anzupassen. Freilich darf man die Möglichkeit der Existenz

Die erste und dritte dieser Formeln lässt sich nicht mit der Typentheorie vereinigen, und doch sind die von Liebig bei den Analysen gefundenen Zahlen grade bei diesen Stoffen den obigen Formeln sehr nahe entsprechend. Freilich giebt Gerhardt dafür in seinem Lehrbuch (Bd. I. S. 468 und 469) andere Formeln, welche der Typentheorie gemässer sind, indem er noch 1 At. Wasser darin annimmt. Allein es scheint dies ohne analytische Stützen geschehen zu sein. Dasselbe thut überdiess Gerhardt mit der zweiten Formel, welche dadurch grade ein von der Typentheorie abweichende Form erhält. Es ist offenbar rationell, nicht vor erlangtem experimentellen Beweis ihrer Unrichtigkeit die Liebig'schen Analysen für unrichtig zu halten. Obige Formeln müssen daher für jetzt bestehen bleiben. Dann sind die beiden ersten Formeln der zweiten und vierten der entsprechenden Ammoniakverbindungen analog. Nur sind in der letzteren zwei Aequivalente Wasserstoff des Ammoniumradikals durch zwei Aequivalente Quecksilber vertreten. In der Harnstoffverbindung aber ein Aequivalent durch Quecksilber, das andere durch Ammonium. Die dritte Formel der Harnstoffverbindungen findet freilich keine Analoga unter den obigen Ammoniakverbindungen.

Wir finden demnach, dass sich sämmtliche Verbindungen des Harnstoffs gut in Formeln ausdrücken lassen, wenn wir den Harnstoff als aus $N \left\{ \begin{matrix} C_2O_2 \\ N\ H \end{matrix} \right\}$ bestehend ansehen, und dass namentlich die Zersetzungserscheinungen, welche der Harnstoff darbietet, durch diese Formel leicht ausdrückbar sind.

Gewisse Umwandlungserscheinungen desselben leiten sich aber ebenfalls sehr leicht aus dieser Formel ab. Erhitzt man z. B. den Harnstoff gelinde, so entwickelt sich Ammoniak und es entsteht ein neuer Körper das Biuret, welchem die empirische Formel $C_4H_5N_3O_4$ angehört. Dieser Körper bildet sich durch die Einwirkung von Harnstoff auf Harnstoff. Indem ein Aequivalent Harnstoff, ein schwerer flüchtiges Ammoniak, auf ein anderes Aequivalent Harnstoff einwirkt, wird aus letzterem das leicht flüchtige ge-

wöhnliche Ammoniak ausgetrieben und das schwerflüchtige Ammoniak, der Harnstoff, tritt an dessen Stelle. Folgende Formel stellt die Zersetzung dar:

$$\mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2O_2}\\ \mathrm{NH_4}\end{matrix}\right\} + \mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2O_2}\\ \mathrm{NH_4}\end{matrix}\right\} = \mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\} + \mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2O_2}\\ \mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2O_2}\\ \mathrm{NH_4}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\end{matrix}\right\}$$

Das Biuret ist also ein Ammoniak, in welchem zwei Aequivalente Wasserstoff durch das zweibasische Carbonyl und das dritte durch ein Ammonium ersetzt ist, welches aus einem Aequivalent Harnstoff und einem Aequivalent Wasserstoff besteht. Man könnte es freilich auch für cyansauren Harnstoff halten, in welchem Falle ihm dann die Formel

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2O_2}\\ \mathrm{NH_4}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\\ \mathrm{C_2N}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}$$

zukommen würde. Allein da Salpetersäure daraus weder salpetersauren Harnstoff fällt, noch Cyansäure austreibt, ist diese Formel gewiss nicht die richtige.

Die Bildung der Cyansäure aus Harnstoff erklärt sich durch folgende Formel:

$\mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2O_2}\\ \mathrm{NH_4}\end{matrix}\right. = \mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2O_2}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\} + \mathrm{N}\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}$. Diese Verbindung, das Carbimid, kann aber wenigstens bei der Temperatur, bei welcher diese Zersetzung des Harnstoffs geschieht, nicht bestehen, wandelt sich vielmehr sofort, indem 3 Aequivalente davon auf einander einwirken in: $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_6N_3}\\ \mathrm{H_3}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_6}$ um.

Unter gewissen Umständen zersetzt sich der Harnstoff beim Erhitzen in Kohlensäure, Ammoniak und Ammelid = $\mathrm{C_6H_4N_4O_4}$. Diese Zersetzung lässt sich durch folgende Gleichung darstellen:

$$4\,\mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2O_2}\\ \mathrm{NH_4}\end{matrix}\right\} = 4\mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\} + (\mathrm{C_2O_2})\mathrm{O_2} + \mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2O_2}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right.\\ \mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2O_2}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right.\\ \mathrm{C_2N}.\end{matrix}\right.$$

Das Ammelid darf man hiernach wohl als ein Ammoniak ansehen, worin ein Aequivalent Wasserstoff durch Cyan, jedes der beiden andern durch ein Ammonium vertreten ist, in dem zwei Aequivalente Wasserstoff durch ein Aequivalent des zweibasischen Carbonyls ersetzt sind. Indessen könnte man das Ammelid auch dem Ammoniumoxyd-Typus unterordnen, und zwar etwa der folgenden Formel gemäss:

$$\left.\begin{matrix} \not{N} \left\{ \begin{matrix} \not{N} \left\{ \begin{matrix} C_2O_2 \\ \not{H}_2 \end{matrix} \right. \\ C_2\not{N} \\ C_2\not{N} \end{matrix} \right. \\ \not{H} \\ \not{H} \end{matrix} \right\} O_2.$$

Für diese Formel spricht der Umstand, dass ein Aequivalent Wasserstoff im Ammelid durch Metall ersetzt werden kann. Denn die Silberverbindung besteht aus $C_6 \left\{ \begin{matrix} \not{H}_3 \\ Ag \end{matrix} \right\} \not{N}_4O_4$.

Die zusammengesetzten Harnstoffe unterscheiden sich von dem gewöhnlichen nur dadurch, dass das eine Aequivalent Wasserstoff nicht durch Ammonium sondern durch Methyl-, Aethyl-, Amyl-, Phenyl-, Dimethyl-, Diäthyl-, Methyl-Aethyl-, Teträthyl-, Diphenyl-, Phenyläthyl- etc. Ammonium vertreten ist. Bekanntlich verhalten sich diese Körper ähnlich gegen Säuren, wie der Harnstoff. Auch sie müssen als Ammoniake betrachtet werden von der Formel $\not{N} \left. \begin{matrix} C_2O_2 \\ \not{N}R_4 \end{matrix} \right\}$. Die salpetersauren Salze bestehen nämlich aus

$$\left.\begin{matrix} \not{N} \left\{ \begin{matrix} C_2O_2 \\ \not{N}R_4 \\ \not{H} \end{matrix} \right. \\ \not{N}O_4 \end{matrix} \right\} O_2.$$

Ist also der Harnstoff das Amid eines zweibasischen Säureradikals und der Formel $\not{N} \left\{ \begin{matrix} C_2O_2 \\ \not{N}\not{H}_4 \end{matrix} \right.$ gemäss zusammengesetzt, so liegt die Vermuthung nahe, dass man auch die Amide der übrigen zweibasischen Radikale so zusammengesetzt ansehen kann. Dies ist in der That der Fall

ı man z. B. das Oxamid durch die Formel $N\left\{\begin{matrix}C_4O_4\\NH_4\end{matrix}\right\}$,
:cinamid durch $N\left\{\begin{matrix}C_8H_4O_4\\NH_4\end{matrix}\right\}$, das Sebamid durch
$H_{16}O_4$, das Malamid durch $N\left\{\begin{matrix}C_8H_4O_6\\NH_4\end{matrix}\right\}$, das Fumar-
rch $N\left\{\begin{matrix}C_8H_2O_4\\NH_4\end{matrix}\right\}$, das Tartramid durch $N\begin{matrix}C_8H_4O_8\\NH_4\end{matrix}$ etc.
ken.

aber diese Formeln die richtigen für die Amide
:ibasischem Radikal sind, ist nicht sicher, weil dies
ch die Constitution ihrer Verbindungen mit Basen
uren entschieden dargethan werden kann, man
: jetzt keine Verbindungen dieser Substanzen genau
Vielleicht kann die Verbindung des Quecksilber-
mit dem Oxamid und Fumaramid zur Erledigung
'rage beitragen. Die letztere Verbindung soll nach
gnes*) aus $C_8H_6N_2O_4 + 2HgO$ bestehen. Sie würde
olgende rationelle Formel ausdrückbar sein:

$$\left.\begin{matrix}N\left\{\begin{matrix}C_8H_2O_4\\NH_4\\Hg\end{matrix}\right\}\\Hg\end{matrix}\right\}O_2.$$

: Ansicht das Fumaramid entspreche dem doppel-
moniaktypus lässt sich dagegen mit dieser Formel
ut vereinen. Denn dann müsste man, wenn die
der Typentheorie untergeordnet werden sollte, es
Ammoniumoxyd ansehen, welches dem Wasserty-
ht untergeordnet werden kann, wenn man es nicht
s ein Anhydrid betrachten will. In diesem Falle
seine Formel sein:

$$\left.\begin{matrix}N_2\left\{\begin{matrix}C_8H_2O_4\\H_2\\H_2\\Hg_2\end{matrix}\right\}\\N_2\left\{\begin{matrix}C_8H_2O_4\\H_2\\H_2\\Hg_2\end{matrix}\right\}\end{matrix}\right\}O_2.$$

)ies. Journ. Bd. 55. S. 434.

Die Oxamidquecksilberoxydverbindung ist wohl i nicht rein dargestellt worden. Sie soll nach Dessaign aus $C_4H_4N_2O_4 + HgO$ bestehen. Dieser hat wahrschei ein Gemenge von Oxyamid mit der Quecksilberoxy(bindung analysirt.

Schliesslich kann ich nicht umhin darauf aufmerk zu machen, dass den Formeln der Amide der zwei schen Radikale auch noch eine andere Form gegeben den kann, die sie als dem einfachen Ammoniaktypus tergeordnet hinstellt. Ganz allgemein ist diese Fo

$$N \left\{ \begin{matrix} N \left\{ \begin{matrix} R \\ H \\ H \end{matrix} \right\} \\ H \\ H \end{matrix} \right.$$

. Das organische Radikal findet sich (innerhalb des Ammoniums. Die obige Formel habe nur ihrer grösseren Einfachheit willen gewählt. Den . den der dreibasischen Säuren müssen aber jedenfalls. \ auch sie dem einfachen Ammoniaktypus angehören sol Formeln ertheilt werden, worin das organische Ra(innerhalb des Ammoniums enthalten ist. So z. B. is diesem Falle die Formel des Citramids $= N \left\{ \begin{matrix} N \left\{ \begin{matrix} C_{12}H \\ H \end{matrix} \right. \\ (NH_4) \\ H \end{matrix} \right.$

XIX.

Ueber die ammoniakalischen Kobaltbase

Von

W. Gibbs und F. A. Genth.

(Auszug aus d. Abhdl. in *Smithsonian Contributions to Knowledg*

Die eigenthümlichen Salze, welche schon seit läng Zeit beobachtet sind, wenn ammoniakalische Lösungen

---

*) Dies. Journ. Bd. 55. S. 434

Kobaltoxydulsalzen Sauerstoff aufnehmen, und von denen im Jahre 1851 einige genauer von F. A. Genth (s. Keller und Tiedemann nordamer. Monatsschrift. II, 8. Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXX, 275) und Claudet (s. dies. Journ. LIV, 270), notizenweise von Frémy (s. dies. Journ. LII, 511), später von Gregory (s. dies. Journ. LX, 188), Rogojski (s. dies. Journ. LVI, 491), und am ausführlichsten von Frémy (s. dies. Journ. LVII, 81), untersucht worden sind, haben die Verf. einem genaueren Studium unterworfen, deren Ergebniss wir nachstehend mittheilen. Sie haben die Bezeichnung Frémy's für die in den Salzen enthaltenen Basen nicht beibehalten, sondern nennen sie einfacher Roseokobalt-, Purpureokobalt-, Luteokobalt- und Xanthokobalt-Salze, in welcher Reihenfolge sie auch im Folgenden abgehandelt werden sollen.

Roseokobaltsalze.

Diese entstehen sehr leicht und stets zuerst, wenn die ammoniakalische Kobaltoxydulsalzlösung Sauerstoff aufnimmt, aber es bilden sich nebenbei noch andere Verbindungen und es kann, wie später erwähnt werden soll, unter Umständen die Darstellung völlig missglücken.

Die Roseokobaltsalze sind fast alle gut krystallisirt, fast unlöslich in kaltem, ohne Zersetzung löslich in heissem angesäuerten Wasser, die neutrale Lösung zersetzt sich im Kochen unter Ammoniakentwickelung und Abscheidung eines Kobaltsuperoxydhydrats. Ihr Geschmack ist rein salzig, ihre Farbe dunkel-ziegel- bis kirschroth. Meist sind sie dichroitisch, aber nicht sehr ausgesprochen. Durch Hitze werden sie im trocknen Zustande in Ammoniak, Ammoniaksalz und Kobaltoxydulsalz zerlegt, bisweilen entstehen jedoch auch intermediäre Produkte.

Das *Chlorid* des Roseokobalts entsteht aus der ammoniakalischen Kobaltchlorürlösung, indem die Flüssigkeit zuerst braun und dann roth wird. Es scheidet sich dabei bisweilen nur sehr wenig, bisweilen viel braunes Kobaltoxyd*) aus, wenn sich aber gar keines ausscheidet, so ent-

---

*) Frémy bezeichnet den braunen Niederschlag mit $\dddot{\mathrm{Co}}4NH_3$,

hält die Lösung nicht mehr Roseo- sondern Purpureokobaltsalz. Ist die Oxydation vollendet, so hat die Flüssigkeit die rothe Farbe des Burgunderweins. Am schnellsten geht dies, wenn direct Sauerstoff eingeleitet wird oder wenn man häufig mit Luft durchschüttelt. Geht aber die Oxydation in der Wärme, z. B. an warmen Sommertagen, vor sich, so bildet sich nur Purpureokobaltchlorid statt des Roseokobaltsalzes und die Anwesenheit des Salmiaks schützt nicht dagegen, wie überhaupt dieses Salz zur Bildung der fraglichen Kobaltverbindungen nicht wesentlich beiträgt.

Um das Roseokobaltchlorid aus der Lösung niederzuschlagen, versetzt man letztere mit kalter concentrirter Salzsäure, wäscht den ziegelrothen Niederschlag erst mit der Säure, dann mit eiskaltem Wasser aus und presst ihn ab, indem man bei möglichst niedriger Temperatur arbeitet. Durch dasselbe Verfahren erhält man auch das Chlorid aus den ammoniakalischen Lösungen des schwefelsauren und salpetersauren Kobaltoxyduls, wiewohl schwieriger rein.

Das Roseokobaltchlorid besteht aus $\text{€o}Cl_3\,5.NH_3 + 2\dot{H}$ und seine Bildung erklärt sich so: $6CoCl, 10NH_3$ und $3O$ $= 2.(\text{€o}Cl_3\,5.HN_3)$ und $\dddot{\text{€o}}$ oder im Fall der Nichtausscheidung von Kobaltoxyd dadurch, dass letzteres sich mit einem Antheil Ammoniak zu einer löslichen Verbindung vereinigte, die später durch Salzsäure ebenfalls in das Chlorid übergeführt wird, nämlich $6CoCl, 15.NH_3$ und $3O$ $= 2.(\text{€o}Cl_3\,5.NH_3)$ und $\dddot{\text{€o}}\,5.NH_3$. Versuchen zufolge lässt sich das Kobaltoxyd, wie es Claus am Rhodiumoxyd beobachtet, direct mit Ammoniak vereinigen, aber die Ausbeute der neuen Verbindung ist äusserst spärlich.

Die Analyse gab folgende Zahlen für die procentige Zusammensetzung:

---

aber nicht ganz mit Sicherheit und die Verf. haben denselben noch nicht in einem zur Analyse passenden Zustand erhalten.

			Berechnet.	Atomgewichte.	
Co	21,99	22,10	21,97	Co	29,5
Cl	39,57	39,71	39,66	Cl	35,5
H	6,37	6,50	6,33	H	1
N	26,16	—	26,08	N	14

Das ziegelrothe Pulver des Chlorids bildet undeutlich körnige mikroskopische Krystalle und löst sich in kaltem Wasser mit rother Farbe ohne Stich in's Violette, in warmem Wasser aber löst es sich unter theilweiser Umwandlung in Purpureokobaltchlorid, daher die violette Farbe der Lösung, noch schneller geschieht dies durch Kochen mit etwas Salzsäure. Auch das trockne Salz verwandelt sich auf dieselbe Art beim Aufbewahren, aber sehr langsam. Das Chlorid, welches Frémy, Claudet und Andere als Roseokobaltiak beschrieben haben, ist nach den Verf. nicht dieses, sondern das des Purpureokobalts, welches zwar mit Ausnahme des Wassers dieselbe Zusammensetzung, aber andere Eigenschaften als jenes besitzt. Die leichte Umwandlung des Roseokobaltchlorids macht es daher auch schwer, dasselbe völlig frei vom Purpureochlorid zu erhalten.

Das Roseokobaltchlorid zersetzt sich in kochender Lösung unter Entwickelung von Ammoniak und Abscheidung eines schwarzen Oxyds $Co_3O_4 + x\dot{H}$. Es giebt mit Platinchlorid einen blass orangerothen Niederschlag, wahrscheinlich $\bar{C}oCl_3\,5NH_3 + PtCl_2 + 8\dot{H}$; mit Quecksilberchlorid einen blass rosafarbenen flockigen, mit Kaliumeisencyanür einen braunen Niederschlag, mit Kaliumeisencyanid orangerothe schiefe Prismen, mit Kaliumkobaltcyanid schön rothe Krystalle, mit $\dot{K}\dddot{C}r_2$ und oxalsaurem Ammoniak einen ziegelrothen Niederschlag.

Schwefelsaures Roseokobalt wird aus der ammoniakalischen oxydirten Lösung des schwefelsauren Kobaltoxyduls durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure als hellrothes krystallinisches Pulver niedergeschlagen, welches aus angesäuertem Wasser leicht sich umkrystallisiren und reini-

gen lässt. Das Salz ist nicht, wie Fremy angiebt, ein saures, sondern hat die Formel

$$\dddot{\mathrm{C}}\mathrm{o}\dddot{\mathrm{S}}_3\,5.\mathrm{NH}_3 + 5\dot{\mathrm{H}},$$

in 100 Th.

			Berechnet.	Atomgew.	
Co	17,72	17,79	17,71	Co	29,5
$\dddot{S}$	36,11	36,38	36,03	$\dddot{S}$	40
H	6,14	6,15	6,00	H	1
N	20,95	21,08	21,02	N	14
O	—	—	19,24	O	8

Die Krystalle sind Combinationen von Quadratoktaëdern mit quadratischen Prismen und haben einen deutlichen Dichroismus, sie lösen sich kaum in kaltem, aber in viel heissem Wasser und setzen sich beim Erkalten wieder ab. Aus seiner purpurnen verdünnten ammoniakalischen Lösung krystallisirt das Salz unverändert, die neutrale Lösung zersetzt sich leicht im Sieden, indem Ammoniak entweicht, dunkelbraunes $Co_3O_4 + 3\dot{H}$ sich ausscheidet und ein Antheil schwefelsaures Luteokobalt gelöst bleibt. Durch starkes Ammoniak werden die trocknen Krystalle ledergelb (Luteokobaltsalz)* und die rothe Lösung enthält unverändert gebliebenes Roseokobaltsalz.

Bei vorsichtigem Erhitzen der trocknen Krystalle entsteht unter Ammoniakentwickelung eine lilafarbige Masse, bestehend aus Luteo- und Purpureokobaltsulphat und einer lauchgrünen krystallinischen Masse, vorläufig Praseokobalt genannt.

Durch das aus Stärke und Salpetersäure entwickelte Gas wird eine Lösung des schwefelsauren Roseokobalts, sei sie neutral, sauer oder ammoniakalisch, in salpetersaures Xanthokobalt verwandelt. (s. unten.)

Mit starker Schwefelsäure digerirt liefert das Roseokobaltsalz unter gewissen Bedingungen schwefelsaures Ammoniak und Luteokobaltsulphat, unter anderen Umständen saures Purpureosulphat. Mit Kaliumeisencyanid gibt es nach einiger Zeit augitische Krystalle, gegen Kaliumkobaltcyanid verhält es sich ähnlich.

Salpetersaures Roseokobalt kann wasserfrei und wasserhaltig dargestellt werden, jedenfalls entsteht aber zugleich dabei eine beträchtliche Menge Luteokobaltsalz, die sich krystallinisch ausscheidet. Die dunkelrothe Flüssigkeit lässt bei Zusatz von Salpetersäure ein ziegelrothes Pulver von wasserhaltigem salpetersauren Roseokobalt fallen. Dieses wird zwar durch Kochen mit Salpetersäure in das wasserfreie Salz verwandelt, aber um es frei von Luteokobaltsalz zu erhalten ist es besser, dasselbe in ammoniakhaltigem Wasser zu lösen und die Lösung der freiwilligen Verdunstung zu überlassen. Denn scheidet sich das Salz in grossen und kleinen Krystallen des quadratischen Systems aus, die sich so unähnlich sind, dass man sie für zweierlei halten würde. Die übrigen Darstellungsmethoden mittelst anderer Roseokobaltsalze durch doppelte Zersetzung liefern ein nur schwer zu reinigendes Präparat.

Die Krystalle explodiren schwach beim Erhitzen, lösen sich fast gar nicht in kaltem, leichter in heissem Wasser, zersetzen sich aber sogleich in siedendem in die Nitrate des Ammoniaks, Luteokobalts und ein dunkelbraunes Kobaltoxyd. Ammoniak löst sie mit Purpurfarbe und lässt sie unverändert, bisweilen jedoch wasserhaltig krystallisiren.

Ihre Lösung wird durch Untersalpetersäure in salpetersaures Xanthokobalt verwandelt, durch schweflige Säure zuerst in einen orangerothen Körper, der $\ddot{S}$ enthält, dann in salpetersaure und schwefelsaure Salze des Ammoniaks und Kobaltoxyduls.

Das *wasserhaltige salpetersaure Roseokobalt* scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten der vom Luteokobobaltsalz (s. oben) abfiltrirten Lösung in grossen monoklinoëdrischen Krystallen aus. Diese lösen sich leicht in kaltem Wasser und werden in siedendem rasch zersetzt, durch Salpetersäure im Ueberschuss aber wieder ziegelroth gefällt. Nach längerem Kochen mit überschüssiger Salpetersäure scheidet sich das violette wasserfreie Salz aus. Wenn die ammoniakalische Lösung des salpetersauren Kobaltoxyduls salpetersaures Ammoniak enthält, so scheint sich bei der

Oxydation durch Luft vorzugsweise das wasserhaltige Nitra des Roseokobalts zu bilden.

Die Zusammensetzung der beiden Nitrate ist:

In 100 Th.:	$\bar{\mathrm{C}}\mathrm{o}\dddot{\mathrm{N}}_3 5.\mathrm{NH}_3$			Berechn.	und $\bar{\mathrm{C}}\mathrm{o}\dddot{\mathrm{N}}_3 5.\mathrm{NH}_3 + 2\dot{\mathrm{H}}$		Berechn
Co	17,82	17,92	17,90	17,87	17,05	17,09	16,95
H	4,64	4,79	4,57	4,55	—	—	—
N	33,98	34,03	—	33,93	32,30	31,92	32,18
O	—	—	—	43,65	—	—	—

Oxalsaures Roseokobalt fällt bei Zusatz von oxalsaurem Ammoniak zu dem Chlorid sogleich, zum salpetersauren Salz erst nach einiger Zeit krystallinisch nieder. Durch Auflösen in ammoniakalischem Wasser und freiwillige Verdampfung erhält man schöne kirschrothe Prismen des rhombischen Systems, welche fast unlöslich in Wasser und von der Zusammensetzung $\bar{\mathrm{C}}\mathrm{o}\ddot{\bar{\mathrm{C}}}_3 5.\mathrm{NH}_3 + 6\dot{\mathrm{H}}$ sind.

			Berechnet.
Co	18,15	18,14	17,87
$\ddot{\bar{\mathrm{C}}}$	32,82	—	32,73

Roseokobalt-Kobaltcyanid scheidet sich in schönen kirschrothen Prismen aus und zwar sogleich, wenn eine Lösung von Roseo- oder Purpureochlorid oder von salpetersaurem Salz, nach einiger Zeit, wenn das schwefelsaure Salz mit Kaliumkobaltcyanid versetzt wird. Die Krystalle sind unlöslich in kaltem Wasser und zersetzen sich in heissem; sie bestehen aus $\bar{\mathrm{C}}\mathrm{oCy}_3 5.\mathrm{NH}_3 + \bar{\mathrm{C}}\mathrm{oCy}_3 + 3\dot{\mathrm{H}}$, in 100 Th.:

			Berechnet.
Co	30,63	30,46	30,57
N	40,18		39,89

Roseokobalt-Eisencyanid bildet sich wie das vorige Salz und gleicht diesem in der Form. Die orangerothen Krystalle sind dichroitisch (das ordentliche Bild purpurrosa das ausserordentliche hell orangeroth), unlöslich in kaltem leicht zerleglich in heissem Wasser. Der Glührückstand derselben besteht aus Eisen, Kobalt und Kohle. Sie haben die Zusammensetzung $\bar{\mathrm{C}}\mathrm{oCy}_3 5.\mathrm{NH}_3 + \bar{\mathrm{F}}\mathrm{eCy}_3 + 3\dot{\mathrm{H}}$, in 100 Th

		Berechnet.
Fe und Co	30,05	30,02
C	18,69	18,79

Eisen- und Kobaltcyanidverbindungen sind ein vortreffliches Reagens für Roseokobalt- und manche Purpureokobalt-Salze.

Roseokobaltoxyd erhält man am besten durch Zersetzung des schwefelsauren Salzes mittelst Barytwasser. Es existirt nur in der rothen Lösung, welche alkalisch schmeckt und reägirt, aus der Luft Kohlensäure anzieht, aber beim Stehen sich sehr leicht zerlegt.

Das dunkelbraune Oxyd, welches beim Kochen der Roseokobaltlösungen sich ausscheidet, hat nicht die Zusammensetzung des von Frémy aus denselben Salzen mittelst Kali ausgeschiedenen, sondern besteht lufttrocken aus $Co_3O_4 + 3\dot{H}$.

		Berechnet.
Co	60,05	60,00
O	21,38	21,69
$\dot{H}$	18,03	18,31

Dieses Oxyd trocknet zu einer gummiglänzenden Masse ein, die sich ohne Gasentwicklung in kalter Oxalsäure mit grüner Farbe löst, in Salzsäure unter Chlorentwicklung und Bildung von Kobaltchlorür.

Durch Glühen von Roseokobaltchlorid an der Luft erhält man dieselben stahlgrauen Oktaëder, die auch neuerlich Schwarzenberg (dies. Journ. LXVIII, 314) beschrieben hat, Co_3O_4.

Ob die Salze der übrigen Ammoniak-Kobaltbasen bei ihrer Zersetzung ebenfalls das Oxyd Co_3O_4 liefern, soll erst näher untersucht werden.

Purpureokobaltsalze.

Die Purpureosalze bilden sich, wie oben erwähnt, aus den Roseokobaltsalzen bei angemessener Temperatur und leichter beim Kochen mit starken Säuren, auch auf die letztere Weise aus Xanthokobaltsalzen und nicht selten treten sie als directes Oxydationsprodukt der ammoniaka-

lischen Kobaltlösungen auf. Sie besitzen eine schön purpurrothe Farbe, krystallisiren meist gut und sind in der Regel etwas weniger löslich als die Roseokobaltsalze, mit denen sie gleiche Endzersetzungsprodukte durch Hitze gemein haben. Die neutralen Lösungen zerfallen beim Sieden in Ammoniak, ein Ammoniaksalz und ein dunkelbraunes oder schwarzes Oxyd.

Durch Kochen mit Salzsäure kann man alle Purpureokobaltsalze in das Chlorid verwandeln; eben so die Roseokobaltsalze. Da dies bisher bei der Darstellung der Kobaltbasen geschah, so ist das Chlorid, welches Frémy zuerst als Roseokobaltsalz beschrieb nichts anderes, als was hier Purpureochlorid genannt wird.

Das *Purpureokobaltchlorid* scheidet sich beim Kochen der rothen Lösung mit Salzsäure fast vollständig als carmoisinrothes Pulver aus und kann aus heissem salzsauren Wasser in reinen schönen Krystallen erhalten werden. Zu seiner Darstellung genügt es, selbst das stark mit Nickel, Eisen, Arsen etc. verunreinigte käufliche Kobaltoxyd zu verwenden, die Krystalle des Purpureochlorids sind dennoch leicht völlig rein zu gewinnen und umgekehrt kann man dann aus diesem durch Glühen ein völlig reines Kobaltchlorür erhalten.

Die Krystalle sind prächtig violettroth und dichroitisch (der ordentliche Strahl farblos, der ausserordentliche violettroth), fast unlöslich in kaltem Wasser, in kochendem zersetzen sie sich; sie gehören zum quadratischen System und sind Combinationen des Oktaëders mit dem ersten und zweiten Prisma (wie das schwefelsaure Roseokobalt). Ihr spec. Gewicht, in Alkohol genommen, ist = 1,802 bei 23° C. Die Analyse ergab die Zusammensetzung:

$$\mathrm{\overline{C}oCl_3\,5\,.\,NH_3},$$

in 100 Theilen:

					Berechnet.
Co	23,58	23,57	23,55	23,55	23,55
Cl	42,49	42,31	42,52	42,40	42,50
H	6,40	6,19	6,10	6,11	5,98
N	28,05	27,93	28,12	28,11	27,97

Dass die Formel Claudet's, $CoCl_3N_5H_{16}$, nicht richtig sei, lehren die Zesetzungsprodukte durch Hitze, welche Salmiak, Kobaltchlorür, Stickstoff und Wasserstoff sind, wenn man in einem Strom Kohlensäuregas glüht.

Gegen salpetrige und schweflige Säure verhält sich dieses Salz ähnlich wie das schwefelsaure Roseokobalt, gegen Zink, Ameisen- und Oxalsäure ist es unempfindlich. Mit vielen Metallchloriden bildet es Verbindungen, z. B. mit Zinnchlorür, Platinchlorid, Palladiumchlorür, Chlorzink und Quecksilberchlorid, auch löst es beträchtliche Mengen Chlorsilber auf.

Folgendes sind seine Reactionen: Niederschläge mit Kaliumeisencyanür (gelbbraun), Kaliumeisencyanid (krystall. orangeroth), Kaliumkobaltcyanid (schön roth und krystall.), oxalsauren Ammoniak (purpurrothe Nadeln), $\dot{K}\,\dddot{Cr}_2$ (orangegelbe Schuppen), $\dot{K}\,\dddot{Cr}$ (ziegelroth), Platinchlorid (zimmtbraune Schuppen), Quecksilberchlorid (rosarothe Nadeln), Zinnchlorid (pfirsichblüthfarbene Nadeln), pikrinsaurem Ammoniak (gelb), molybdänsaurem Ammoniak (pfirsichblüthenf.), Schwefelammonium (schwarz). Salzsäure, Chloralkalien und Goldchlorid schlagen das Purpureokobaltchlorid unverändert nieder.

Die Reactionen gegen oxalsaures Ammoniak, Platinchlorid und zweifach chromsaures Kali unterscheiden dasselbe vom Roseokobaltchlorid.

Die Verbindung mit *Platinchlorid* ist braunroth, sehr glänzend und dichroitisch, fast unlöslich in kaltem und sehr schwer löslich in heissem Wasser. Sie widersteht der Einwirkung von Zink lange Zeit, durch schweflige Säure aber tritt schnelle Reduction zu den Chlorüren ein. Die Zusammensetzung ist $CoCl_3\,5\,.\,NH_3 + 2\,PtCl_2$ und da gewöhnlich in den Platindoppelsalzen auf je 1 At. Chlor des Metallchlorids 2 At. Platinchlorid kommen, so schliessen die Verf., dass in dem Purpureokobaltchlorid die Anordnung der Atome des Chlors eine verschiedene sei, nämlich $5\,.\,NH_3,\ Co\,Cl,\ Cl_2$, indem es das Bichlorid eines zweisäurigen Radicals darstelle.

Das *oxalsaure Purpureokobalt* schlägt sich bei Zusatz von oxalsaurem Ammoniak zum Chlorid in schön violettrothen Nadeln zu Boden, die fast gar nicht in kaltem und nur schwer in heissem Wasser sich lösen, selbst wenn dieses Oxalsäure enthält. Es ist das einzige neutrale Sauerstoffsalz des Purpureokobalts und besteht aus $\dddot{\bar{C}o}\,\dddot{\bar{C}}_2\,5.NH_3 + 3\dot{H}$.

Schwefelsaures Purpureokobalt. Ein neutrales Salz, d. h. ein solches, welches nach der Voraussetzung der Verf. 2 Atome Schwefelsäure enthält, konnte nicht erhalten werden. Bei Behandlung des Purpureochlorids mit Vitriolöl, Verdünnung und Stehenlassen scheiden sich violettrothe, leicht lösliche Nadeln des rhombischen System aus. Man erhält sie auch, wiewohl weniger leicht, durch Behandlung des schwefelsauren Roseokobalts mit Schwefelsäure. Sie bestehen aus $\dddot{\bar{C}o}\,\dddot{S}_4\,5.NH_3 + 5\dot{H}$, in 100 Th.

			Berechnet.
Co	15,82	15,86	15,81
$\dddot{S}$	43,19		42,89
H	5,31		5,36
N	19,00		18,76

Durch doppelte Zersetzung des Purpureochlorids mit schwefelsaurem oder salpetersaurem Silberoxyd bildet sich eine rothe Flüssigkeit, die nur Krystalle der entsprechenden Roseokobaltsalze liefert. Eben so gab das saure schwefelsaure Purpureokobalt mit salpetersaurem Baryt nur Krystalle von salpetersaurem Roseokobalt. Durch Kochen mit Salzsäure aber liefern alle diese rothen Flüssigkeiten Purpureochlorid.

Ein *Oxalo-Sulphat des Purpureokobalts* bildet sich, wenn schwefelsaures Roseokobalt einige Stunden lang mit überschüssiger Oxalsäure gekocht wird. Aus der rothen Lösung scheiden sich beim Verdampfen ziegelrothe Nadeln aus, die mit heissem Wasser umkrystallisirt werden können. Sie bestehen aus $\dddot{\bar{C}o}\,\dddot{S}_2\,\dddot{\bar{C}}_2\,5.NH_3 + 3\dot{H}$, in 100 Th.

Co	16,97		17,00
$\dddot{S}$	23,49	23,50	23,05
$\dddot{C}$	20,88		20,74
N	19,78		20,17

Dieses Salz reagirt, wie das vorige, sauer und wird durch oxalsaures Ammoniak und Kaliumkobaltcyanid nicht gefällt.

Wenn dasselbe mit Ammoniak gerade neutralisirt wird, so erhält man beim Verdunsten rothe Prismen eines neutralen, viel weniger löslichen Salzes, welches durch Kochen sich leicht zersetzt und die Zusammensetzung .NH_3, $\dddot{C}$o, $\dddot{S}$, $\dddot{C}$ + 7 $\dot{H}$ hat.

Purpureokobaltoxyd hat dieselbe Darstellungsweise und ıaloge Eigenschaften wie das Roseokobaltoxyd. Es ist hr schwer die Lösung desselben frei zu erhalten von je ch der Gewinnungsmethode vorhandenem Chlorsilber er schwefelsaurem Baryt, denn diese beiden Salze wern von der violettrothen Flüssigkeit merklich gelöst.

Wegen der Zusammensetzung der hier angeführten lze betrachten die Verf. das Purpureokobalt trotz der omerie mit dem Roseokohalt doch verschieden von dien und zwar als zweisäuriges Radical, während jenes ein eisäuriges ist. Indessen stimmen damit nicht die Verıdungen mit Eisencyanid und Kobaltcyanid überein, sshalb die Verf. bei deren Bildung eine momentane Umındlung des Purpureoradikals in's Roseo annehmen. Ob e erwähnten Sauerstoffsalze nicht auch eine Ausdeutung s basische, resp. saure vom Roseokobalt erfahren dürfen, ssen wir dahin gestellt sein; aber die Abweichungen der Farbe verschiedener Salze desselben Radicals sind ekannt genug, um nicht in Verwirrung zu setzen und die onstigen Eigenschaften scheinen eine Verschiedenheit der adicale in den angegebenen Salzen nicht allzu überwälgend zu fordern.

Luteokobaltsalze.

Sie sind meistens gut krystallisirt, gelb bis braungelb, ichter löslich als Roseokobaltsalze und bei Anwesenheit

von Säuren (ausgenommen der Schwefelsäure) se ständig, daher leicht zersetzbar in siedenden neutral alkalischen Lösungen. Im Vacuo oder in trockn verwittern sie, werden porzellanartig und röthlichge Entstehung aus Roseo- und Purpureosalzen ist ung lich, da das Luteokobalt complicirter zusammenges als die anderen Radicale. Uebrigens bilden sich die kobaltsalze wahrscheinlich auch durch directe Ox

Luteokobaltchlorid erhält man am sichersten, w ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Kobalt gemengt mit grobgepulvertem Salmiak, der Oxydatio gegeben wird. Das Produkt kocht man mit Salzsä Chlorbaryum und krystallisirt aus. Das Luteochlorid det sich bei allmählichem Verdampfen in sehr s bräunlich orangefarbenen Krystallen aus, die gerade bische Prismen und mit dem schwefelsauren Salz is sind. Wenn Frémy's Angabe der Krystallisation gulären System richtig ist, so ist demnach das Salz d

Das Chlorid löst sich leicht in siedendem Wass krystallisirt beim Erkalten in grosser Menge heraus Salzsäure und Chloralkalien wird es gefällt, durch sie Ammoniak in ein braunes Oxyd und Salmiak zerse Krystalle sind dichroitisch (das ordentliche Bild bla ausserordentliche orange-violett) und von 1,7016 sp wicht bei 20° C. Die Zusammensetzung ist 6.NH in 100 Th.

					Berec
Co	22,05	22,01	22,11	22,02	22
Cl	39,68	39,78	—	—	39
H	6,68	6,73	—	—	6
N	31,49	31,34	—	—	31

Niederschläge gibt das Salz mit Jod- und Brom (gelb), Kaliumeisencyanür (gemsfarbig), Kaliumeiser und Goldchlorid (gelbe Nadeln), Kaliumkobaltcyanid rehfarbene Nadeln), Platinchlorid (orangegelbe N chromsaurem Kali (hellgelb), oxalsaurem Ammon dergelb), pikrinsaurem Ammoniak (schön gelbe N dreibasisch phosphorsaurem Natron (gelb), pyroph saurem Natron (blass lederfarbig), Schwefelamn

(schwarz); Alkalien und deren kohlensaure Salzen erzeugen in der Kälte keinen Niederschlag.

Von den zahlreichen Verbindungen, welche das Luteokobaltchlorid mit Metallchloriden eingeht, sind folgende untersucht:

Mit *Platinchlorid* bilden sich in concentrirten Lösungen orangegelbe monoklinische Krystalle: $6.NH_3, CoCl_3 + 3.PtCl_2 + 6\dot{H}$, in verdünnten Lösungen hellgelbe Krystalle, $6.NH_3, CoCl_3 + 3.PtCl_2 + 21\dot{H}$. Durch Auflösen in viel Wasser und Auskrystallisiren können erstere in letztere verwandelt werden. Das Doppelsalz ist sehr wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und wird durch Zink allmählich reducirt.

Die Verbindung mit *Goldchlorid* bildet kleine körnige Krystalle, $6.NH_3, CoCl_3 + AuCl_3$, die unlöslich in kaltem, löslich in heissem mit Salzsäure angesäuertem Wasser sind und durch reducirende Mittel Gold glänzend ausscheiden lassen.

Luteokobaltjodid bildet hellgelbe Krystalle, $6.NH_3, CoJ_3$, die fast gar nicht in kaltem, leicht in heissem Wasser sich lösen und aus letzterem braungelb sich absetzen.

Luteokobaltbromid ist frisch gefällt dunkelgelb, nach dem Wiederauflösen und langsamen Verdunsten bildet es weingelbe Krystalle von der Form des Chlorids.

Kobalt-Luteokobaltcyanid ist gelblich fleischfarbig, unlöslich in kaltem Wasser und wird durch heisses leicht zersetzt. Es besteht aus $6NH_3, CoCy_3, + CoCy_3 + \dot{H}$, in 100 Th.

		Berechnet.
Co	30,88	30,57
C	18,82	18,70
H	5,19	4,93

Das Doppelsalz mit Eisencyanid ist prächtig orangegelb und von der Form des vorigen.

Schwefelsaures Luteokobalt erhält man, wenn das bei Bereitung des Chlorids (s. oben) erwähnte Gemisch mit ein paar Tropfen Schwefelsäure versetzt und mit schwefelsaurem Silberoxyd digerirt wird. Auch kann man auf dieselbe Weise behandeln das in heissem Wasser gelöste und durch

überschüssige Salzsäure niedergeschlagene Produkt von der Erhitzung des schwefelsauren Roseokobalts bis 325°. Bisweilen gelingt es auch, durch Uebergiessen des trocknen schwefelsauren Roseokobalts mit Ammoniak eine lederfarbige Masse zu gewinnen, die nach Auflösen in Wasser Krystalle des Luteosalzes giebt; aber diese Methode ist unzuverlässig und giebt — man weiss nicht warum — oft nichts als wiederum das unveränderte Roseosalz. Nach Fremy's Verfahren (s. dies. Journ. LVII, 94.) aus dem sauren schwefelsauren Roseosalz das Luteosalz zu gewinnen gelang nicht, da man überhaupt das saure Roseosulphat nicht darzustellen vermochte. Dagegen bildet sich zuweilen das Luteosulphat durch vorsichtige Digestion des Roseosulphats mit Schwefelsäure.

Die weingelben rhombischen Prismen des schwefelsauren Luteokobalts sind isomorph mit dem Chlorid, ziemlich unlöslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser; die Lösung ist verdünnt gelb, concentrirt dunkel weingelb und wird durch Schwefelsäure nicht gefällt, aber durch Salz- und Salpetersäure. Ammoniakhaltiges Wasser zersetzt erst nach langem Sieden das Salz ohne Bildung einer neuen Kobaltbase. Das trockne Krystallpulver giebt bei mäsigem Erhitzen Ammoniak ab und Wasser löst dann mit rother Farbe wahrscheinlich Purpureosalz auf, aber diese Zersetzung ist nicht immer so, bisweilen entstehen nur die Sulphate von Kobaltoxydul und Ammoniak. Nicht zu verdünnte Schwefelsäure zersetzt in der Wärme das Luteosulphat.

Die Zusammensetzung ist $6.NH_3, \dddot{\text{€o}}\,\dddot{S}_3 + 5\dot{H}$, in 100 Theilen:

				Berechnet.
Co	16,80	16,85	16,83	16,85
$\dddot{S}$	34,52	34,32	—	34,28
H	6,71	6,67	—	6,57
N	24,00	23,85	—	24,00

Im Vacuo oder trockner Luft verwittert das Salz und verliert 4 At. Wasser.

Die Ansicht Rogojski's (s. dies. Journ. LVI, 498) über die Analogie seines Chlor-schwefelsauren Salzes mit Gros' Platinsalz widerlegen die Verf. dadurch, dass zufolge ihrer Isomorphie das Chlorid und Sulphat in allen Verhältnissen zusammenkrystallisiren können und daher Rogojski nur zufällig ein Gemenge gleicher Aequivalente vor sich hatte.

Chromsaures Luteokobalt scheidet sich aus heissem Wasser in braungelben Krystallen aus, die mit dem schwefelsauren Salz viel Aehnlichkeit haben, auch mit ihm und mit dem Chlorid zusammenkrystallisiren und daher mit ihnen isomorph zu sein scheinen. Desshalb erhält man auch das reine chromsaure Salz nur durch Fällung des salpetersauren Luteokobalts mit chromsaurem Kali.

Salpetersaures Luteokobalt scheidet sich stets aus der amoniakalischen Lösung des salpetersauren Kobaltoxyduls durch Oxydation in orangegelben Blättern aus, die aus heissem Wasser leicht sich umkrystallisiren lassen. Auch durch doppelte Zersetzung aus dem Chlorid oder Sulphat lässt sich das Salz bereiten. Die Krystalle gehören dem quadratischen System an, sind klein aber oft sehr glänzend, lösen sich leicht in heissem Wasser und werden daraus durch Salz- oder Salpetersäure unverändert, durch Schwefelsäure als Sulphat niedergeschlagen. Beim Erhitzen zersetzen sie sich mit geringer Explosion. Sie bestehen aus $6NH_3, \ddot{\overline{Co}}\dddot{N}_3$, in 100 Theilen:

			Berechnet.
Co	16,98	16,89	17,00
H	5,26	5,28	5,18
N	36,23	36,33	36,31

Oxalsaures Luteokobalt schlägt sich bei Vermischung eines Luteosalzes mit oxalsaurem Ammoniak in lederfarbigen Nadeln zu Boden, die unlöslich in heissem wie kaltem Wasser sind, aber aus Oxalsäure sich gut umkrystallisiren lassen. Es besteht das Salz aus $6.NH_3, \ddot{\overline{Co}}\ddot{\overline{C}}_3 + 4\dot{H}$, verwittert in trockner Luft und verliert nicht leicht seine Oxalsäure durch Goldchlorid oder Chlorcalcium.

13 *Chlorsaures Luteokobalt.* Das *neutrale* Salz, durch Zersetzung des Chlorids mittelst kohlensauren Silberoxyds dar-

gestellt, scheidet sich bei allmählichem Verdunsten in weingelben, leicht in heissem Wasser löslichen Prismen des rhombischen Systems aus, die aus $6NH_3, \ddot{\text{Co}}\ddot{C}_3 + 7\dot{H}$ zu bestehen scheinen, aber häufig durch das saure Salz verunreinigt sind. Daher ergab die Analyse nur annähernd 18,61% Co und 22,34% $\ddot{C}$, die Rechnung verlangt 18,79% Co und 21,01% $\ddot{C}$.

Das *saure* Salz scheidet sich nach Behandlung der Lösung des neutralen mit Kohlensäuregas in breiten braunrothen monoklinischen Krystallen aus, die dem Barytocacit ähnlich, schwerer in Wasser löslich und luftbeständig sind, aber unter der Luftpumpe ihr Wasser verlieren. Sie bestehen aus $6NH_3, \ddot{\text{Co}}\ddot{C}_3 + \dot{H}\ddot{C} + 5\dot{H}$ und sind das einzige bekannte saure Salz des Luteokobalts. Die Analyse gab in 100 Theilen:

		Berechnet.
Co	18,12	18,04
$\ddot{C}$	26,93	26,91

Das *Luteokobaltoxyd*, analog wie die früheren Oxyde dargestellt, existirt ebenfalls nur in der braungelben alkalischen Lösung, die Kohlensäure anzieht und beim Verdampfen sich zersetzt. Es liefert mit Kupfersalzen grüne Krystalle, die noch nicht näher untersucht sind.

Xanthokobaltsalze.

Sowohl die ammoniakalischen Lösungen von Kobaltsalzen überhaupt als auch die neutralen, sauren, oder ammoniakalischen von Roseo- oder Purpureokobalt werden durch Behandlung mit dem aus Stärke oder Salpetersäure entwickelten Gas in Xanthokobaltsalze umgewandelt, nur muss man bei Anwendung der erstern es nicht an Ammoniak fehlen lassen, damit sich nicht das salpetrigsaure Doppelsalz des Kobaltoxyds und Ammoniaks niederschlage. Die röthliche oder dunkel gelbbraune Lösung gibt beim Erkalten reichliche braungelbe Krystalle eines Xanthokobaltsalzes. Nur das Chlorid des Xanthokobalts kann nicht direkt auf die angegebene Weise aus dem ammoniakalischen Kobaltchlorür bereitet werden.

Die Xanthokobaltsalze haben eine braungelbe Farbe oder die des Madeiraweins, sind leichter in kaltem und heissem Wasser löslich als die bisher erwähnten Salze der Kobaltbasen und ihre braune oder verdünnte gelbe Lösung wird leicht in der Wärme zersetzt, indem Ammoniak entweicht und ein schwarzes Pulver sich niederschlägt. Ein Paar Tropfen Essigsäure schützen in der Regel gegen diese Zersetzung, aber stärkere Säuren wirken selbst zerlegend ein. Trockne Xanthokobaltsalze zersetzen sich beim Erhitzen leicht und geben erst rothe Dämpfe, dann Ammoniak.

Die Zusammensetzung des Xanthokobaltradikals scheint $\ddot{N}, 5.NH_3, Co_2$ zu sein und unterscheidet sich dann vom Roseo-, oder Purpureokobalt nur durch ein Mehr von $\ddot{N}$, daher die leichte Entsthehung aus den letzteren Salzen wohl erklärlich ist. Indessen da alle untersuchten Xanthokobaltsalze mindestens 1 Aeq. Wasser enthalten, so wäre es wohl möglich, dass statt $\ddot{N}$ sie $\dddot{N}$ enthielten und dass man 1 Aeq. H zu viel angenommen hätte, was bei den Analysen so complicirter Verbindungen leicht geschehen kann. Die Verf. geben bis auf Weiteres der ersten Formel den Vorzug, weil ihr das am reinsten darstellbare Salz am besten entspricht.

Das *Chlorid* erhält man am leichtesten durch Zersetzung des Sulphats mit Chlorbaryum. Die mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung giebt, langsam verdampft, breite braungelbe Krystalle mit irisirenden Flächen, fast unlöslich in kaltem, löslich in heissem Wasser, daraus fällbar durch kalte Salzsäure und Chloralkalien. Die Lösung wird durch längeres Kochen für sich oder mit stärkeren Säuren oder mit Alkalien zersetzt, eben so durch reducirende Substanzen, durch Schwefelwasserstoff in Schwefel, Stickstoff und Schwefelmetalle. Die Zusammensetzung ist $\ddot{N}, 5NH_3, Co_2, O, Cl_2 + \dot{H}$, in 100 Theile.

			Berechnet.
Co	22,34	22,29	22,52
Cl	26,94	27,22	27,09
H	6,18	6,16	6,10
N	31,84	31,97	32,06

Die Verbindung mit *Goldchlorid* schlägt sich bei Vermischung beider Lösungen in gelben Nadeln zu Boden, die aus heissem Wasser umkrystallisirt braungelbe Prismen des rhombischen Systems bilden, $\ddot{N}, 5NH_3, Co_2OCl_2 + AuCl_3 + 2\dot{H}$.

Das *Platinchloriddoppelsalz* fällt als oranggelbes schwer in heissem und kaltem Wasser lösliches Pulver nieder und kann aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt werden. Es besteht aus $\ddot{N}, 5NH_3, Co_2OCl_2 + 2.PtCl_2 + 2\dot{H}$.

Die Verbindung mit *Quecksilberchlorid* bildet bräunlich gelbe Blätter, die aus heissem mit Salzsäure versetztem Wasser in braungelben Nadeln sich wieder ausscheiden. Diese sind völlig unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser. Zusammensetzung $\ddot{N}, 5NH_3, Co_2OCl_2 + HgCl + 2\dot{H}$.

Xanthokobalt-Eisencyanür wird nur durch doppelte Zersetzung des salpetersauren Xanthokobalts mit Kaliumeisencyanür gewonnen. Es scheidet sich in prächtig orangerothen Prismen aus, die fast gar nicht in kaltem Wasser sich lösen, durch heisses sogleich zersetzt werden und selbst nicht im Vacuo sich umkrystallisiren lassen. Die schön dichroitischen Krystalle verlieren ihren Glanz allmählich, sie bestehen aus $\ddot{N}, 5NH_3 Co_2OCy_2 + FeCy + 7\dot{H}$.

				Berechnet.	
Co	16,39	24,76	24,74	16,80	24,77
Fe	8,19			7,97	
C	10,49			10,25	
H	6,14			6,26	
N	35,66	35,51		35,89	

Schwefelsaures Xanthokobalt erhält man durch Behan lung der ammoniakalischen schwefelsauren Kobaltoxydu lösung mit salpetriger Säure, indem man von Zeit zu Ze wieder Ammoniak hinzusetzt. Die ausgeschiedenen braunge ben Krystalle werden aus heissem Wasser mit ein Paar Tr pfen Essigsäure umkrystallisirt und man bekommt dan dünne Platten, die in heissem Wasser viel löslicher sind als i kaltem, aber in neutraler Lösung unter Ammoniakverlust sic

sogleich zerlegen. Sie bestehen aus $\ddot{N}, 5 . NH_3 \dddot{€o} \dddot{S}_2 + \dot{H}$, in 100 Theilen:

			Berechnet.
Co	20,69	20,68	20,55
$\dddot{S}$	27,65	28,16	27,94
H	5,56	5,68	5,57
N	29,37	29,51	29,26

In einigen Fällen der obigen Bereitungsmethode erhielten die Verf. jedoch nicht schwefelsaures, sondern salpetersaures Xanthokobalt, ohne zu wissen, warum.

Salpetersaures Xanthokobalt wird auf analoge Art gewonnen, wie das schwefelsaure Salz, aber eben so leicht durch Zersetzung irgend eines Salzes von Roseo- oder Purpureokobalt. Es ist immer vortheilhaft, einen grossen Ueberschuss von Ammoniak in der Lösung zu haben, und schon während des Einleitens von $\dddot{N}$ beginnt die Ausscheidung des Salzes. Die kleinen glänzenden braungelben Quadratoctaëder haben Dichroismus, lösen sich fast gar nicht in kaltem, völlig in heissem Wasser, zersetzen sich aber leicht in kochendem, eben so zersetzt Hitze das trockne Salz. Durch Kochen mit Salzsäure entsteht Purpureokobaltchlorid, mit Salpetersäure das Roseokobaltsalz, mit Essigsäure und Oxalsäure die entsprechenden Kobaltoxydulsalze, aber kalte Salpetersäure fällt unverändert Xanthokobaltsalz aus der Lösung. Die Zusammensetzung ist $\ddot{N}, 5NH_3, \dddot{€o}\ddot{\ddot{N}}_2 + \dot{H}$, in 100 Theilen:

				Berechnet.
Co	18,76	18,72	18,75	18,73
H	5,04	5,21	5,09	5,08
N	35,73	35,50	35,27	35,55

Die Lösung des Salzes wird nicht gefällt durch kohlensaure Alkalien, Kaliumeisen- und Kobaltcyanid, phosphorsaures Natron und Jod- und Bromkalium, sie wird gefällt durch Salzsäure (ledergelb), Kaliumeisencyanür, Platinchlorid und $\dot{K}\dddot{Cr}_2$ (orangeroth krystallinisch), durch pikrin- und oxalsaures Ammoniak, $\dot{K}\dddot{Cr}$, Zinnchlorür und Goldchlorid (gelb) und durch Quecksilberchlorid (lederfarbig).

Oxalsaures Xanthokobalt wird durch oxalsaures Ammoniak aus dem Chlorid, Sulphat oder Nitrat in Gestalt gelber Nadeln gefällt, die man mit kaltem Wasser auswäscht und über Schwefelsäure trocknet. Es ist selbst in heissem Wasser nur unbedeutend löslich und zersetzt sich in siedendem leicht. Die Zusammensetzung ist $\ddot{N},5NH_3$ $\ddot{\mathrm{Co}}\,\ddot{\mathrm{C}}_2+5\dot{H}$.

Die im Bisherigen aufgeführten analytischen Daten sind mit vieler Mühe gewonnen, indem fast für jede einzelne Verbindung eine besondere Methode der Untersuchung ausfindig gemacht werden musste. Im Allgemeinen wurden die Hauptbestandtheile durch folgendes Verfahren ermittelt:

Das Kobalt liess sich am leichtesten bestimmen, indem man die Substanz in einem tiefen Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure übergoss und nach der ersten Einwirkung allmählich bis zur Verflüchtigung der Schwefelsäure und Ammoniaksalze mässig erhitzte (dunkle Rothgluth). In Fällen, wo Chlor frei werden könnte, wird zuvor etwas oxalsaures Ammoniak zugefügt und damit keine Verspritzung statt finde, nahm man nur zwischen 0,3—0,5 Grm. Substanz und keinen grossen Ueberschuss an Schwefelsäure. Das zu wägende schwefelsaure Kobaltoxydul ist schön rosaroth und muss sich völlig in warmem Wasser lösen, geschieht dies nicht, bleibt etwa ein schwarzer Rückstand, so wird dieser mit Oxalsäure und ein Paar Tropfen Schwefelsäure nochmals geglüht. Bei Anwesenheit von Phosphor-, Chromsäure u. dgl. wurde das Kobaltoxyd durch Aetzkali gefällt und entweder als Co_6O_7 oder als Metall gewogen; jedenfalls wurde die geglühte Masse mit heissem Wasser ausgewaschen.

Der Wasserstoff wurde durch Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd und einer Schicht metallischen Kupfers bestimmt. Indessen reichte bei den salpetersauren Salzen das letztere kaum aus, alle Oxydationsstufen des Stickstoffs zu zerstören.

Die *Chlorbestimmung* gehörte zu den umständlichsten, da die Silbersalze das Chlor nicht völlig ausfällen wegen zu grosser Löslichkeit des Chlorsilbers in dem neugebildeten Salz, wenn nicht etwa zuvor durch schweflige oder salpetrige Säure eine Reduction möglich war. Gewöhnlich musste mit Kalk in Verbrennungsröhren geglüht werden, ehe die Fällung durch Silbersalz statt haben konnte.

Den Kohlenstoff verbrannte man mit Kupferoxyd, dem etwas fein vertheiltes durch Wasserstoff reducirtes metallisches Kupfer beigemengt war, um die grosse Menge $\ddot{N}$ zu zerstören. Wird gleichzeitig Wasserstoff mit bestimmt, so muss das reducirte Kupfer vorher gut ausgeglüht werden.

Die Ermittelung des Stickstoffs war die schwierigste, da weder Dumas', noch Will-Varrentrapp's Methode, noch die Behandlung mit Alkalien zum Ziele führten; nur Simpsons Verfahren (s. dies. Journ. LXI, 243) gab gute Resultate, namentlich wenn die Quantität des Quecksilberoxyds noch etwas verstärkt und zuweilen metallisches Kupfer beigemischt wurde, namentlich bei den Xanthokobaltsalzen, die ihr $\ddot{N}$ schon vor der Zersetzung des Quecksilberoxyds abgeben.

Die Schwefelsäure liess sich nur richtig bestimmen, wenn zuvor das Kobaltoxyd durch Ammoniak ausgefällt und dann mit Salzsäure wieder in Lösung gebracht war. Stets jedoch fiel die Bestimmung ein wenig zu hoch aus.

Die Oxalsäure konnte auf die gewöhnlichen Arten gar nicht ermittelt werden, es blieb nichts übrig, als sie durch Verbrennung zu bestimmen.

Die Ansichten über die rationelle Zusammensetzung der Ammonio-Kobaltbasen und der ihnen offenbar sehr verwandten analogen Platin-, Palladium-, Rhodium- und Iridiumbasen, welche bisher Claudet, Weltzien und Gerhardt ausgesprochen haben, theilen die Verf. nicht, schliessen sich vielmehr an die Betrachtungsweise von Claus (s. dies. Journ. LXIII, 104) an. Nach ihnen bestehen die fraglichen Kobaltsalze aus Radicalen mit ver-

schiedener Sättigungscapacität, die aus einem mit Kol vereinigten Paarling zusammengesetzt sind und die Paarling ist entweder Ammoniak oder dieses nebst Sti oxyd, wie im Xanthokobalt. So hat man also

Roseokobalt, Pupureokobalt	$5NH_3{}^\frown Co_2$
Luteokobalt	$6NH_3{}^\frown Co_2$
Xanthokobalt	$\ddot{N}{}^\frown 5NH_3{}^\frown Co_2$.

Wenn die Sättigungscapacität sich allein nach (Gehalt von Metall richtete, so müssten nach dem e gegebenen Schema alle die aus diesen Radicalen ents denen Basen dreisäurig sein. Dies ist aber nicht der nach der Verf. Ansicht, sondern Purpureo- und Xanth(balt sind zweisäurig. Sie nehmen daher an, dass in letztern beiden secundäre Radicale existiren, näm $5.NH_3{}^\frown Co_2O$ und $\ddot{N}{}^\frown 5NH_3{}^\frown Co_2O$, die sich in den Sa stoffsalzen mit O_2 verbinden und also eine Basis n dem Schema RO_2 liefern.

Für die Biacidität der genannten Radicale führen Verf. nicht blos die Constitution der Salze, namentlich Platindoppelsalze als beweisend an, sondern haupts lich die Zusammensetzung des neutralen Purpureo-Ox Sulphats, welches die zwei zur Sättigung erforderlic Atome Säure nicht in Gestalt einer und derselben, : dern zwei verschiedener Verbindungen aufgenommen und in der That die erste schlagende Analogie zu zweibasigen Säuren darbietet.

Eine bemerkenswerthe Copula ist in dem Xanth balt das Stickoxyd (wenn sich nicht etwa später die sammensetzung anders ausweisen sollte), und die Verf. : damit beschäftigt, diesen Paarling auch in die Iridi und Rhodium-Basen zu übertragen zu versuchen. So aber $\ddot{N}$ Paarling ist, so könnte auch Chloroxyd, $\ddot{Cl}$, ein cher sein und wenn man dies für Raëwsky's Platin annimmt, so erhält man für diese sonst etwas compl erscheinende Verbindung eine einfachere Formel, die Analoga in den Xanthokobaltsalzen hat.

Es ist ferner auffallend, dass, wenn man das secundäre dical in den Purpureokobaltsauerstoffsalzen $5NH_3 \frown Co_2O$ immt, dieses im Chlorid seinen Sauerstoff verliert und tt dessen Chlor aufnimmt, also in ein chlorhaltiges Raal $5.NH_3 \frown Co_2Cl$ übergeht, welches sich mit Cl_2 zum lorid vereinigt. Das Xanthokobalt dagegen verliert in nem secundären Radical $\ddot{N} \frown 5.NH_3 \frown Co_2O$ den Sauerstoff ht, wenn es zum Chlorid wird, sondern vereinigt sich solches mit Cl_2.

Die Kobaltbasen und ihre bis jetzt dargestellten Verdungen sind folgende:

dreisäurige Radicale

seokobalt-Chlorid $5.NH_3 \frown Co_2Cl_3 + 2\dot{H}$

„ „ Platinchlorid „ „ $+ 3PtCl_2 + 8\dot{H}$

„ Sulphat $5NH_3 \frown Co_2O_3\dddot{S}_3 + 5\dot{H}$

„ Nitrat „ „ $\overset{\therefore}{N}$

„ „ $+ 2\dot{H}$

„ Oxalat $5.NH_3 \frown Co_2O_3\dddot{\mathrm{C}}_3 + 6\dot{H}$

„ Eisencyanid $5.NH_3 \frown Co_2Cy_3 + FeCy_3 + 3\dot{H}$

„ Kobaltcyanid „ „ $+ CoCy_3 + 3\dot{H}$

eokobalt-Chlorid $6NH_3 \frown Co_2Cl_3$

„ „ Platinchlorid $6NH_3 \frown Co_2Cl_3 + 3PtCl_2 + 21\dot{H}$

„ „ „ $+ 6\dot{H}$

„ Goldchlorid $6NH_3 \frown Co_2Cl_3 + \dot{A}uCl_3$

„ Jodid „ „ „ I_3

„ Bromid „ „ „ Br_3

„ Kobaltcyanid „ „ „ $Cy_3 + CoCy_3 + \dot{H}$

„ schwefelsaures $6NH_3 \frown Co_2O_3\dddot{S}_3 + 5\dot{H}$

„ salpetersaures $6NH_3 \frown Co_2O_3\overset{\therefore}{N}_3$

„ oxalsaures „ „ $\dddot{\mathrm{C}}_3 + 4\dot{H}$

„ kohlensaures „ „ $\ddot{C}_3 + 7\dot{H}$

„ saures kohlens. „ „ $\dot{C}_3 + \dot{H}\ddot{C} + 5\dot{H}$

„ chromsaures „ „ $\dddot{Cr}_3 + 5\dot{H}$

zweisäurige Radicale

pureokobalt-Chlorid $5.NH_3 \frown Co_2Cl.Cl_2$

„ „ Platinchlorid „ „ „ $+ 2PtCl_2$

Purpureokobalt-Sulphat $5 . NH_3{}^\frown Co_2 O . O_2 \dddot{S}_4 + 5\dot{H}$

„ Oxalat $5 . NH_3{}^\frown Co_2 O . O_2 \ddot{\bar{C}}_2 + 3\dot{H}$

„ saur. Oxalosulph. $5 . NH_3{}^\frown Co_2 O . O_2 \ddot{\bar{C}}_2 \dddot{S}_2 + 3\dot{H}$

„ neutral. „ $5 . NH_3{}^\frown Co_2 O . O_2 \ddot{\bar{C}} \dddot{S} + 7\dot{H}$

Xanthokobalt - Chlorid $\ddot{N} 5NH_3{}^\frown Co_2 O . Cl_2$

„ „ Platinchlorid $\ddot{N} 5NH_3{}^\frown Co_2 O . Cl_2 + 2Pt Cl_2 + 2\dot{H}$

„ „ Goldchlorid $\ddot{N} 5NH_3{}^\frown Co_2 O . Cl_2 + AuCl_3 + 2\dot{H}$

„ „ Quecksilberchlorid $\ddot{N} 5NH_3{}^\frown Co_2 O Cl_2 + 4 HgCl + 2\dot{H}$

„ „ Eisencyanür $\ddot{N} 5NH_3{}^\frown Co_2 O . Cy_2 + FeCy + 7\dot{H}$

„ schwefelsaures $\ddot{N} 5NH_3{}^\frown Co_2 O . O_2 \dddot{S}_2 + \dot{H}$

„ salpetersaures $\ddot{N} 5NH_3{}^\frown Co_2 O . O_2 \dddot{N}_2 + \dot{H}$

„ oxalsaures $\ddot{N} 5NH_3{}^\frown Co_2 O . O_2 \ddot{\bar{C}}_2 + 5\dot{H}$.

Wenn man auf dieselbe Weise die bis jetzt bekannten acht Platinbasen betrachtet, so lassen sich dieselben in folgende Formeln bringen:

Beiset's	zweite	Base	$NH_3{}^\frown Pt O$	einsäurig
Gerhardt's	erste	„	$NH_3{}^\frown Pt O . O$	„
„	dritte	„	$NH_3{}^\frown Pt Cl . O$	„
Reiset's	erste	„	$2 NH_3{}^\frown Pt O$	„
Gerhardt's	zweite	„	$2 NH_3{}^\frown Pt O . O$	„
Gros's	zweite	„	$2 NH_3{}^\frown Pt Cl . O$	„
Raëwsky's	erste	„	$\ddot{\bar{C}}l{}^\frown 4 . NH_3{}^\frown Pt_2 O . O_2$	zweisäur.
„	zweite	„	$\ddot{\bar{C}}l{}^\frown 4 . NH_3{}^\frown Pt_2 Cl . O_2$	„

XX.

Ueber die künstliche Erzeugung einer 34 Atome Kohlenstoff enthaltenden Säure der Fettsäurenreihe, deren Zusammensetzung also $C_{34}H_{34}O_4$ ist.

Von

Heintz.

(Aus den Berichten der Berliner Akademie.)

Schon früher hatte der Verf. Hrn. Stud. Köhler Versuche in dieser Richtung anzustellen veranlasst, die jedoch unvollkommen blieben. Nach vielen vergeblichen Versuchen, das zur Erzeugung jener Säure erforderliche Cyancetyl $(C_{32}H_{33}) + (C_2N)$ durch Einwirkung von Cyankalium, Cyanquecksilber und Cyansilber auf Chlorcetyl zu gewinnen, wurde durch Erhitzung des cetyloxydschwefelsauren Kali's mit reinem Cyankalium bis gegen 200° C. wenn auch nicht reines, so doch eine reichliche Menge Cyancetyl erhalten, welches mit einem festen Körper, der aus einem Gemisch von Cetyläther $(C_{32}H_{33}O)$ und Palmitylaldehyd $(C_{32}H_{32}O_2)$ besteht, gemischt war. Dieser konnte von dem Cyancetyl nicht vollkommen geschieden werden. Der Verf. kochte daher dieses unreine Cyancetyl anhaltend mit einer alkoholischen Kalilösung, wobei sich eine reichliche Menge Ammoniak entwickelte. Der seifenartige Rückstand in dem Kochgefäss wurde unter Zusatz von Ammoniak in Alkohol gelöst, die Lösung mit Chlorbaryum gefällt, und der Niederschlag mit kochendem Aether vollkommen ausgewaschen. Die aus dem Barytsalz abgeschiedene Säure lieferte durch partielle Fällung und Umkrystallisation eine kleine Menge einer bei 66,°2 C. schmelzenden, schwerlich schon vollkommen reinen, doch mehr Kohlenstoff als die Stearinsäure enthaltenden fetten Säure, deren Zusammensetzung wahrscheinlich $C_{38}H_{38}O_4$ ist, und eine bei 59,9° C. schmelzende, nicht nadelig son-

dern schuppig krystallisirende Säure, von deren vollkommener Reinheit sich der Verf. überzeugt hat. Diese ist die Margarinsäure. Sowohl durch die Analyse der Säure selbst, als durch die ihres Baryt- und Silbersalzes hat er dies bewiesen. Sie unterscheidet sich von dem Säuregemisch, welches man früher Margarinsäure nannte, zwar nicht durch den Schmelzpunkt, wohl aber dadurch, dass sie schuppig und nicht nadelig erstarrt, dass sie durch partielle Fällung nicht in Stearinsäure und Palmitinsäure zerlegbar ist, und dass der Schmelzpunkt von Gemischen derselben mit anderen Säuren der Fettsäurereihe, namentlich der Stearinsäure, nicht so weit unter ihren eigenen sinkt, als man dies bei jenem früher Margarinsäure genannten Gemisch beobachtet hat. Während es nach Gottlieb eine Mischung dieses letzteren mit Stearinsäure gibt, die bei 56° C. flüssig wird, hat der Verf. an den verschiedenen Mischungen der wahren Margarinsäure mit Stearinsäure keinen niedrigeren Schmelzpunkt beobachtet als 59,5° C.

XXI.

Destillationsprodukte des bituminösen Sandes von Heide in Holstein.

Das 20 Fuss mächtige Lager eines bituminösen Sandes bei Heide enthält ein dem Bergtheer (von Bechelbronn) ähnliches Gemenge von mindestens zwei verschiedenen Harzen mit einem flüchtigen Oel und einer in Kali löslichen in Aether und Weingeist unlöslichen Substanz. Nach Th. Engelbach (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, 1.) enthielt der Sand in 100 Theilen:

Wasser und Flüchtiges (bei 100°)	7,22	5,73
Sand	81,10	80,74
In Alkohol Lösliches	10,34	2,24
„ Aether „		10,30
Unlösliche organ. Materie	1,35	1,33
	100,01	100,34

Der Destillation unterworfen giebt der Sand Wasserdämpfe, dann ein schwachgefärbtes dünnes Oel, zuletzt einen braunen Theer und Gase. Die Ausbeute an flüssigem Produkt betrug nahezu 13 p. C., an kohlehaltigem Rückstand 84,5 p. C.

Der wässerige Antheil des Destillationsprodukts war neutral, schwach gelb und enthielt Spuren von Ammoniak, Essigsäure oder Buttersäure, einen oxydirbaren organischen Stoff und keinen Schwefelwasserstoff.

Der ölige Antheil verlor, mit verdünnter Kalilauge erwärmt, seinen unangenehmen Geruch und der in Kali gelöste Theil enthielt Carbolsäure. Der in Kali unlösliche Theil enthielt bei weiterer Destillation ein Gemenge von leichten und schweren Oelen und einen asphaltähnlichen Retortenrückstand. Die mit Schwefelsäure, Kalilauge und nochmals mit Schwefelsäure behandelten Oele zerfielen bei erneuter Destillation in ein Gemenge aus Oelen von + 90 — über 300° Siedpunkt und einen asphaltähnlichen Rückstand; der bei über 300° erhaltene Antheil gab nur einige wenige Krystallflitter von 63° Schmelzpunkt.

Das Destillat von 90 — 230° war farblos, von aromatischem Geruch und 0,798 spec. Gew. bei + 8°, sauerstofffrei und enthielt kein nachweisbares Benzin. Das Destillat von 230 — 250° hatte 0,845 sp. Gewicht bei 8°, etwas verschiedenen Geruch und schwach gelbliche Farbe. Das Destillat von 250 — 300° war hellgelb und von 0,8714 sp. Gew. bei 8°, der letzte Antheil über 300° war braungelb schillernd, dickflüssig und von 0,917 sp. Gew.

Der Verlust bei der Reinigung der Oele ist bedeutend, theils weil die Schwefelsäure eine grosse Menge davon in dem sich bildenden pechartigen Körper einschliesst, theils weil bei der nachherigen Destillation ein namhafter Antheil Asphalt zurückbleibt. Man erhielt aus dem Sande überhaupt an Destillat 12,87 p. C. und diese bestanden aus 7,54 gewaschenen Oelen und 5,33 wässeriger Flüssigkeit. 100 Theile Oele gaben bei weiterer Reinigung:

92,32 destillirte Oele.	Diese lieferten destillirt:				
7,32 Asphalt	16,34	Th.	von	0,798 — 0,845 sp. Gew.	
0,36 Verlust	23,74	„	„	0,871 sp. Gew.	
	30,77	„	„	0,917 „	„
	0,78	„	„	Asphalt	
	20,69	„	„	Verlust	
	92,32				

Es ergaben also 100 Theile Sand:

1,23	leichtes Oel
1,79	mittleres „
2,32	dickstes „
0,64	Asphalt
1,56	Verlust
7,54	

Das während der Destillation gesammelte Gas roch wie der Theer, enthielt wenig Kohlensäure, gar keine Schwefelverbindungen und brannte mit schön leuchtender Flamme. Ein Kilogramm Sand lieferte ungefähr 1 Cub.-Fuss Gas und dieses könnte unmittelbar zum Brennen gebraucht werden.

Obwohl der erwähnte Sand einen ganz werthlosen Destillationsrückstand und kein Paraffin gibt, so würde seine Ausbeutung doch vielleicht nicht ohne Nutzen sein, da er eine viel grössere Menge an flüssigen Leuchtstoffen, als die bisher bekannten Fossilien liefert und der dabei resultirende Theer als Bindemittel bei Bereitung des Asphalt-Mastix durch Steinkohlentheer nicht ersetzt werden kann.

XXII.

Produkte der trockenen Destillation von Boghead-Kohle.

Die in der sogenannten Boghead-Naphtha enthaltenen Kohlenwasserstoffe sind nach Gr. Williams (Chem. Gaz.: 1857 No. 345 p. 95) ein Gemenge von vielen Substanzen, unter denen die der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure widerstehenden nach der Formel $C_{2n}H_{2n+2}$ zusammengesetzt sind. Da die Siedepunkte der

nahe liegenden Glieder nicht hinlängliche Sicherheit für die völlige Trennung geben, so musste stets die Dampfdichte aller fractionirten Antheile bestimmt werden, die nahe an ihrem berechneten Siedepunkte überdestillirten.

Die Eigenschaften der isolirten Verbindungen waren folgende:

Das *Propyl* bildet eine farblose sehr bewegliche Flüssigkeit von angenehmen Geruch und 68° C. Siedepunkt. Es hat bei 18° ein spec. Gew. = 0,6745 und eine Dampfdichte = 2,96 (berechnet 2,97.)

Das *Butyl* aus dem Torbanchill-Mineral destillirte bei 119°, hatte ein spec. Gew. = 0,6945 bei 18° und seine Dampfdichte war = 3,88 (berechnet 3,94.)

Das *Amyl* kochte bei 159°, hatte bei 18° ein spec. Gew. = 0,7365 und eine Dampfdichte = 4,93 (berechnet 4,91.)

Das *Caproyl* hatte 202° Siedepunkt, 0,7568 spec. Gew. bei 18° und eine Dampfdichte = 5,83 (berechnet 5,87.)

Die Analysen sämmtlicher Kohlenwasserstoffe stimmten mit der theoretischen Zusammensetzung überein.

XXIII.

Ueber den sogenannten Guano phosphatique

veröffentlicht Adolphe Bobierre (*Compt. rend.* 1857 t. XLIV (N. 20) p. 1014) Folgendes:

Der sogenannte Guano phosphatique stellt eine theilweise verglaste Masse vor, welche an der Oberfläche porcellanartig ist und deren Textur und Vorkommen als ein Lager auf einem Schieferfelsen zu den verschiedensten Ansichten über seine Entstehung Veranlassung gegeben hat.

Die sechs Analysen der Substanz, (des Guano phosphatique von den Caraïben), welche nach einander zu New-York, Boston, Philadelphia, Hull, Havre, zu Paris von Payen und zu Nantes vom Verf. selbst gemacht worden sind, zeigen, dass sehr verschieden zusammengesetzte Substanz vorgelegen hat. Ein und dieselbe Schiffsladung enthielt die

verschiedensten Massen; der Verf. erhielt mit den vergl
Stücken ganz andere Resultate, als mit dem Pulver
Grunde der Schiffsladung.

Das Mittel der Analysen von sechs Proben is
100 Theile der bei 105° getrockneten Substanz:

Stickstoffhaltige organische Substanz	7,60
Unlöslicher kieselhaltiger Rückstand	2,00
Schwefelsaurer Kalk	8,32
Phosphate v. Kalk und Magnesia	70,00
Alkalisalze	1,88
Kohlensaurer Kalk / Kohlensaure Magnesia	10,20
	100,00

Der Stickstoffgehalt der getrockneten Substan
gleich 0,0043, die organische Substanz selbst enthält
5,5 p. C. Stickstoff.

Eine Probe der Substanz, die im Conservatoire
lysirt wurde, enthielt nur 25 p. C. phosphorsauren
dagegen 31 p. C. Kieselsäure. Sie enthielt aber eb
viel Stickstoff und organische Substanz, als die in Am
Hull und in Nantes ausgeführten Analysen ergaben.
denfalls hatte ein in den Massen befindliches Stücl
Schieferfelsens den Gehalt an Phosphorsäure so betr
lich vermindert.

Dem fügt Elie de Beaumont die Bemerkung
dass er vor einiger Zeit von Herrn de Molon Pı
einer Guanosorte erhielt, welche sehr reich an phos
saurem Kalk ist und welche von der Mönchsins
den kleinen Antillen stammt. Diese Proben haben
Aussen viel Aehnlichkeit mit der von Bobierre a
sirten Substanz.

Der von Bobierre untersuchte Guano ist wahrsc
lich derselbe, welcher unter dem Namen columbi
Guano von Morfitt (D. J. 67. 318) und unter dem
chen Namen oder Guano von den Monks-Inseln von
got (D. J. 70. p. 247) und von Hayes (D. J. 70. 248),
schon früher unter dem Namen Pyroguanit von
pard (D. J. 70. 211.) beschrieben worden ist.

Malaguti, dem de Molon ebenfalls Proben
porcellanartigen Masse von der Mönchsinsel übersch

hat diese analysirt und theilt darüber brieflich Elie de Beaumont Folgendes mit: (*Compt. rend.* 1857. t. XLV. (N. 3) p. 84.)

Die Analyse ist in der Art angestellt worden, dass hauptsächlich auf die Structurverhältnisse der Masse Rücksicht genommen wurde. Zu dem Zwecke zerschnitt der Verf. ein 900 Grm. wiegendes warzenförmiges Probestück in der Richtung seiner Verticalaxe und es zeigte sich an den Hälften eine Art Rindensubstanz und eine gelbliche und braune Masse, die eben so hart wie die Kruste war. Die Basis der Warze enthielt gröbere Gemengtheile.

Aus jedem dieser Theile können durch Kochen mit Wasser geringe Mengen organischer Stoffe und löslicher Salze ausgezogen werden, die Ammoniak und Salpetersäure enthalten. Die Lösung dieser Substanzen reagirt nach dem Concentriren entschieden sauer. Die verschiedenen Theile gaben auch beim Erhitzen in einer Röhre empyreumatische Produkte und ammoniakalische Dämpfe. Starke Säuren lösen sie mit Zurücklassung von etwas Sand und flockiger Substanz, vom Ansehen der Ulminsäure. Essigsäure und Kohlensäure greifen sie ohne Schwierigkeit an.

Die Analysen der drei bestimmt zu unterscheidenden Theile des Probestückes ergaben:

	a. Aeusserer Theil.	b. Innerster Theil.	c. Unterer Theil.
Durch Feuer zerstörbare Substanzen	16,80	16,10	12,20
Erdphosphate	70,71	74,80	75,64
Kohlensaurer Kalk und Magnesia	2,23	Spuren	Spuren
Durch Säuren nicht angreifbare Substanz	2,24	2,66	5,83
Schwefelsaurer Kalk	3,09	5,52	5,00
Kali-, Natron- u. Ammoniaksalze (Sulphate, Chlorüre, Nitrate)	4,30	0,92	1,33
Verlust	0,63		
	100,00	100,00	100,00

XXIV.
Ueber die Bildung des arsenigsauren Ammoniaks

hat V. de Luynes (*Compt. rend.* 1857. t. XLIV (N. 26) p. 1353) folgende Beobachtungen gemacht.

Er suchte nach der Vorschrift von Berzelius käufliche arsenige Säure auf folgende Weise zu reinigen:

Die arsenige Säure wurde während einiger Stunden bei 70—80° mit Ammoniak in einem verschlossenen Gefässe behandelt; dann die Flüssigkeit einige Augenblicke der Ruhe überlassen und darauf der klare Theil in eine andere Flasche abgegossen. Nach dem Erkalten scheidet sich, nach Berzelius, die arsenige Säure in Octaëdern, frei von Ammoniak aus.

Der reichliche Absatz von Krystallen, welchen der Verf. erhielt, zeigte nicht die Eigenschaften der arsenigen Säure, sondern löste sich in Berührung mit der Mutterlauge, in einem offenen Gefässe aufbewahrt, allmählich wieder vollkommen auf, während Ammoniak langsam entwich. Nach einiger Zeit zeigte die Flüssigkeit nicht den geringsten ammoniakalischen Geruch, reagirte aber doch stark alkalisch. Nach sehr langer Zeit entstand ein zweiter Absatz octaëdrischer weniger durchsichtiger Krystalle als der erste und dieser war reine arsenige Säure, frei von Ammoniak.

Der Verf. hat die Krystalle des zuerst entstehenden Absatzes näher untersucht und Folgendes gefunden: Die Krystalle sind gut ausgebildete prismatische Nadeln und besitzen starken ammoniakalischen Geruch. Sie wurden zum Behuf der Analyse während einiger Augenblicke auf eine Platte von verglühtem Porcellan gelegt, dann rasch zwischen Papier getrocknet. In diesem Zustande enthielten sie folgende Bestandtheile:

Wasser	8,67
Ammoniak	13,40
Arsenige Säure	77,93

Das arsenigsaure Ammoniak enthält:

Wasser	7,20
Ammoniak	13,60
Arsenige Säure	79,20

Diese Krystalle sind daher arsenigsaures Ammoniak nd nicht arsenige Säure, wie Berzelius angiebt. Das ıerst von Pasteur erhaltene arsenigsaure Ammoniak zer- ıtzt sich nach diesem rasch an der Luft, aus diesem Grunde ɩigt wohl auch die Analyse des Salzes einen Ueberschuss ı Wasser und Verlust an Ammoniak.

Da die zuerst entstehenden Krystalle arsenigsaures Am- ıoniak sind, so ist ihr Wiederauflösen in der Mutter- .uge leicht erklärlich. Pasteur hat schon gezeigt, dass ieses Salz viel löslicher in reinem Wasser als in Am- ıoniak ist. Indem nun an der Luft zunächst das über- chüssige Ammoniak entweicht, wird die Löslichkeit des alzes so vergrössert, dass es endlich ganz wieder gelöst ird; ist aber sämmtliches Ammoniak entwichen, so bleibt ine Lösung von arsenigsaurem Ammoniak zurück, aus der .ch endlich, da sich das Salz an der Luft langsam zer- ɩtzt, reine octaëdrische arsenige Säure abscheidet. Es ibt mithin nur das Endprodukt des Reinigungsverfahrens as von Berzelius beschriebene reine Material.

XXV.

Einige Eigenschaften der arsenigen Säure

eschreibt V. de Luynes (*Compt. rend.* 1857 t. XLIV. N. 26.) p. 1354.)

Beim Erhitzen eines Gemengs von arseniger Säure nd Chlorammonium wird Ammoniak frei; es ist dies die ntgegengesetzte Reaction, welche bei Einwirkung einer äure auf ein Chlorür stattfindet.

Zur Ausführung dieses Versuches bringt man die zwei ;epulverten Substanzen in einen mit Gasleitungsrohr ver- ɩehenen Ballon und erhitzt diesen. Es entwickelt sich

reichlich Ammoniakgas, das man über Quecksilber sammeln kann. Nach einiger Zeit erscheinen die Gasblasen mit weissem Rauche gefüllt, die Entwicklung hört dann auf. Die Reaction zerfällt also in zwei bestimmte Phasen. In der ersten entwickelt sich Ammoniak, während in der zweiten die Entwicklung beendigt ist. Es könnte hiernach scheinen, als würde das Ammoniak durch eine Säure aus der Verbindung frei gemacht; jedoch ist bekannt, dass die arsenige Säure und die Chlorwasserstoffsäure bei gegenseitiger Einwirkung, Wasser und Arsenchlorür geben:

$$AsO_3 + 3HCl = AsCl_3 + 3HO.$$

Es ist das bekanntlich eine Methode zur Darstellung des Arsenchlorürs. Bei vortehendem Versuch aber geht etwas ähnliches vor. Untersucht man, nach beendigter Gasentwicklung den Inhalt des Ballons, so findet man an seinem oberen Theile viel arsenige Säure sublimirt; es hat dies seinen Grund darin, dass diese flüchtiger ist, als das Chlorammonium und aus demselben Grunde bleiben die Substanzen nur einige Zeit im Contact. Jedoch ist dies nicht die einzige Ursache des Aufhörens der Gasentwicklung. Oeffnet man, nach dem Erkalten, den Ballon, so entsteht derselbe weisse Rauch, wie der des Arsenchlorürs, der Lakmus so stark röthet. Durch Behandeln des festen Rückstandes mit Wasser verschwinden die weissen Dämpfe und man erhält eine stark sauer reagirende Flüssigkeit, welche Chlorwasserstoffsäure enthält, die durch Zersetzung des während des Versuchs gebildeten Chlorarsens mit Wasser entsteht.

Während des ersten Theils der Reaction wird daher Ammoniak in Folge der Affinität der arsenigen Säure zu Chlorwasserstoffsäure frei, es entsteht Arsenchlorür oder vielleicht Arsenoxychlorür. Indem nun die Menge der letzteren Verbindung wächst, entsteht endlich eine umgekehrte Reaction, welche die Gasentwicklung hindert.

Die arsenige Säure reagirt daher auf das Chlorammonium wie ein Metalloxyd, es wird Ammoniak frei, während Chlorür und Wasser entsteht.

XXVI.

Die Bestimmung geringer Mengen Arseniks bei Anwesenheit von viel Kupfer.

Die Trennung des Arsens vom Kupfer mittelst Schwefelammoniums gelingt nach Bloxam nicht, wenn die Menge des Arsens weniger als 8 p. C. von der des Kupfers beträgt. Sie gelingt aber, wenn man zuvor den grössten Theil des Kupfers aus der Lösung entfernt. Dies gelingt nach F. Field (Chem. Gaz. 1857. No. 356. p. 313.) auf eine einfache Weise mittelst Oxalsäure, welche das Kupferoxyd selbst aus ziemlich stark salpetersauren Lösungen fast vollkommen niederschlägt. Die Versuche des Verf. zeigten, dass selbst im Kochen 99 p. C. des vorhandenen Kupfers innerhalb einiger Stunden ausgefällt waren. In der filtrirten Lösung lässt sich alsdann, nachdem sie mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt ist, der Rest Kupfer ausfällen und das vorhandene Arsenik bleibt gelöst. Auf diese Weise liess sich 0,2 p. C. Arsenik noch scharf bestimmen.

Da jedoch die Fällung aus saurer Flüssigkeit das Kupferoxalat in so äusserst fein zertheiltem Zustande liefert, dass es selbst durch dreifache Filter mit durchgeht, so schlägt der Verf. eine andere Modification vor, die obendrein eine noch vollständigere Ausscheidung des Kupfers mit sich bringt. Man setzt zur salpetersauren Lösung des Kupfers und Arsens so lange Ammoniak, als die blaue Fällung sich nicht wieder löst und bewirkt hierauf durch einen Ueberschuss oxalsauren Ammoniaks die Lösung. Salz- oder Salpetersäure schlägt dann aus derselben das Kupferoxalat oft ganz vollständig und stets in leicht filtrirbarem Zustande nieder.

Die Bestimmung des Kupfers geschieht am besten durch Glühen des Oxalats, soll sie durch directe Wägung desselben geschehen, so muss es immer bei 100° C. ge-

trocknet werden, sonst enthält es Wasser. Die Analyse des wasserhaltigen Salzes führte den Verf. auf die Formel $\dot{Cu}\dddot{\bar{C}} + \dot{H}$.

XXVII.

Trennung des Cadmiumoxyds vom Zinkoxyd.

Die Eigenschaft, bei Anwesenheit von Weinsäure durch fixes Alkali nicht fällbar zu sein, besitzen ausser den bisher rücksichtlich dieses Verhaltens bekannten Metalloxyden noch mehrere andere und C. Aubel und G. Ramdohr haben davon Gebrauch gemacht, um Zinkoxyd vom Cadmiumoxyd quantitativ zu trennen (Ann. d. Chem. und Pharm. CIII, 33.)

Es beruht diese Scheidung darauf, dass in der Kälte beide Metalloxyde in Weinsäure und Kali löslich sind, beim Erhitzen aber das Cadmiumoxyd heraus fällt, vorausgesetzt, dass man die erforderlichen Bedingungen erfüllt. Diese sind hinreichende Verdünnung vor dem Kochen, kein Ueberschuss einer Mineralsäure und zulängliche Menge von Weinsäure und Aetzkali. Bei den nachstehend angeführten Analysen lösten die Verf. das Zink- und Cadmiumoxyd in möglichst wenig Salzsäure und fügten die angegebenen Quantitäten der anderen Stoffe hinzu, die Weinsäure befand sich in Lösung, von welcher je 1 Grm. 0,230 Grm. krystallisirte Säure enthielt.

	Angewandte Menge Metalloxyd.	Menge der Weinsäurelösung.	Menge der Natronlauge von 1,16 spec. Gew.	Menge des Wassers.	Resultat der Analyse.
I.	0,2755 $\dot{Zn}$ 1,0193 $\dot{Cd}$	15 Grm.	35 Grm.	85 Grm.	0,2733 $\dot{Zn}$ 1,0191 $\dot{Cd}$
II.	0,2490 $\dot{Zn}$ 0,5790 $\dot{Cd}$	20 Grm.	45 Grm.	100 Grm.	0,2550 $\dot{Zn}$ 0,5758 $\dot{Cd}$
III.	0,9795 $\dot{Zn}$ 1,2570 $\dot{Cd}$	30 Grm.	50 Grm.	120 Grm.	0,9743 $\dot{Zn}$ 1,2533 $\dot{Cd}$
IV.	0,6280 $\dot{Zn}$ 0,8364 $\dot{Cd}$	20 Grm.	50 Grm.	200 Grm.	0,6195 $\dot{Zn}$ 0,8349 $\dot{Cd}$

In allen diesen Fällen wurde zwei Stunden lang geocht. Bei andern Analysen, welche die Verf. mit concen-irteren Lösungen anstellten, blieb etwas Cadmiumoxyd geist. Zur Ausfällung des Zinkoxyds schlagen die Verf. vor, ohlensäure in die Flüssigkeit zu leiten, haben aber noch eine Versuche angestellt, auf diese Weise das Zink zu illen.

Nach ihrem Verhalten gegen Weinsäure und Alkali ertheilen die Verf. die häufiger vorkommenden Metallxyde in folgende 3 Abtheilungen:

1) Die beim Kochen nicht fallen: Thonerde, Beryllrde, Zinkoxyd, Eisenoxyd, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, hromoxyd, Platinoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd. In concentrirten Lösungen reduciren sich bekanntlich Wisnuthoxyd und Kupferoxyd. D. Redact.)

2) Solche, die bei hinreichender Verdünnung im Kohen gefällt werden: Manganoxydul, Cadmiumoxyd, Uranxyd, Goldoxyd, letzteres reducirt sich zu Metall.

3) Solche, die überhaupt nicht in Lösung gehen, Zinnxydul (schwarzer Niederschlag), Quecksilberoxyd und Silberoxyd, letzteres wird beim Erwärmen zu Metall reducirt.

XXVIII.

Ueber den Angriff des Zinks durch die Atmosphärilien.

Um die Haltbarkeit von Zinkbedeckungen an der Luft u beurtheilen, hat M. Pettenkofer (Abhdl. d. naturwiss. echn. Commission d. bayer. Akadem. d. Wissensch. I, 149) ine Reihe Versuche mit einem Stück Zinkblech angetellt, welches 27 Jahre als Dachbedeckung gedient hatte.

Das fragliche Blech hatte auf der Aussenseite einen icken weissen, auf der innern Seite einen dünnen grauen Ueberzug.

Die weisse Oxydschicht war ungleich dick und verschieden gefärbt, haftete sehr fest am Zink und liess sich

nur durch warme Kalilauge (1 Th. Kali auf 6 Th. Wasser) loslösen, ohne das darunter befindliche Metall zu beschädigen. Nachdem sie gelöst war, erschien das Zinkblech wie Moiré métallique krystallinisch und an manchen Stellen betrugen die Vertiefungen $^1/_{10}$ der ursprünglichen Dicke des Blechs. Man sieht daraus, wie wichtig die gröbere oder feinere krystallinische Structur für das Verhalten des Zinks an der Atmosphäre sei.

Die Oxydschicht bestand aus Zinkoxyd, Kohlensäure und Wasser, ausserdem noch aus sehr geringen Mengen Eisenoxyd und Bleioxyd. Die Quantität derselben betrug aus der Gewichtsdifferenz des Blechs nach der Behandlung mit Kali ermittelt, auf 1 bayer.-Quadratfuss etwa so viel, als 4,264 Grm. Zink entspricht, denn die Zusammensetzung der Oxydschicht wurde zu ungefähr $\dot{Zn}_5 \ddot{C}_4 \dot{H}_6$ ermittelt.

Die gefundene Menge Zinkrost repräsentirt natürlich nicht die ganze innerhalb der 27 Jahre gebildete Schicht und um einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung derselben zu gewinnen, wurde ein Stück desselben Blechs von 123 Quadratzollen, unter 45° aufgestellt, gleichmässig mit destillirtem Wasser berieselt und die fortgeführte Menge Zinkrost bestimmt und auf 27 Jahre berechnet nach der in München fallenden durchschnittlichen jährlichen Regenmenge. Darnach ergab sich der Verlust an fortgeführtem Zinkrost zu 4,117 Grm. Also sind in Summa 8,381 Grm. pro Quadratfuss in 27 Jahren gebildet, davon die Hälfte ungefähr weggeführt, die Hälfte als Oxydschicht geblieben.

Aus dieser Wegführung folgt natürlich von selbst die allmähliche vollständige Aufzehrung der Zinkdächer. Inzwischen dauert sie sehr lange. Wenn man die obige Quantität von 8,381 Grm. Zink (spec. Gew. = 6,2) auf 1 Quadratfuss Fläche vertheilt, so bildet sie eine Schicht von 0,00543 Linien Dicke, die in 27 Jahren weggenommen ist, darnach würde ein Zinkblech von 0,25 Linien Dicke 243 Jahre zu seiner Auflösung bedürfen, wenn nicht, was in der Wirklichkeit der Fall ist, die krystallinische Structur eine stellenweis tiefere Corrosion in früherer Zeit veranlasst.

XXIX.
Notizen.

1) *Analyse silurischer und cambrischer Kalksteine.*

Als Beitrag zur Kenntniss der chemischen Zusammenetzung von den untern Flötzformationen, namentlich nglands, hat Dav. Forbes eine Anzahl Kalksteine unterucht (Philos. Mag. (4) XIII. No. 87. p. 365). Das Resultat er Analysen ist in nachstehender Tabelle zusammengeagen:

	1.	2.	3.	4	5.	6.	7.
aC̈	90,09	39,54	19,51	79,97	63,10	73,34	89,24
gC̈	1,26	1,85	1,04	0,52	0,80	0,28	0,19
l und F̈e	2,30	4,68	1,21	0,82	8,51	1,16	0,07
:	0,46	0,16	0,14	0,56	0,55	0,44	0,21
nlösliches	5,13	52,27	73,13	17,85	26,98	24,03	8,29
	99,24	98,50	95,03	99,72	99,94	99,25	
asser u. rganische Materie	0,76	1,26	4,97	0,56	0,33	0,75	0,99
	100,00	99,76	100,00	100,28	100,27	100,00	
						MnC̈	0,19
							99,18

1. Obersilurischer Wenlock-Kalkstein, Dudley, reich an ossilien, spec. Gew. 2,70. Zur Analyse wurde das am eisten krystallinische und fossilienfreie Stück gewählt.

2. Bala-Kalkstein Ysputty Evan, N.-Wales. Untersilusch. Muss eigentlich ein Schiefer genannt werden, der it unregelmässigen krystallinischen Kalkausscheidungen urchsetzt ist.

3. Untersilurischer Bala-Kalkstein, Rhiwlas, Wales. Ein ssilreicher erhärteter Mergel. Spec. Gew. 2,78.

4. Untersilur. Kalkstein von Dinover Park bei Llanilo, dunkel blaugrau, dicht, sehr reich an Muscheln, von 7 spec. Gew.

5) Cambrischer Kalkstein von Church Stretton, Longynd. Dünne Schicht, eingebettet in braungrauen Schie-

fer. Blaugrau, dicht, anscheinend versteinerungsfrei. Spec. Gew. = 2,33.

6. Cambrischer Kalkstein von Craigmuir bei Inverary. Versteinerungsleer, wechsellagernd mit Thonschiefer, von silberglänzenden Glimmer durchsetzt, dicht, graulich. Spec. Gew. 2,72.

7. Weisse Adern und Massen im Hornblendeschiefer bei Kregerö in Norwegen, von eigenthümlicher blättriger Structur. Spec. Gew. 2,69.

Aus seinen Analysen scheint der Verf. zu den Schluss geneigt, dass alle Flötzkalke ihre Entstehung der Entwickelung organischen Lebens verdanken, daher stamme ihr Phosphorsäuregehalt; obwohl er selbst darauf aufmerksam macht, dass der Apatitgehalt zersetzter Granite leicht die Phosphorsäure verschaffen könne, und dass selbst manche Kalkspathe, wie der von Näskull bei Arendal, Phosphorsäure enthalten. Da nun die Thiere meistens keine oder wenige Magnesiasalze führen, so setzt er den Magnesiagehalt der Flötzkalke auf Rechnung einer spätern Infiltration. Daher könne es auch magnesiahaltige Kalksteine jeglichen Alters geben und die Ansicht Kjerulf's, dass erst mit der devonischen Formation dergleichen beginnen, sei sehr in Frage zu stellen.

---

2) *Ueber Hypostilbit und Stilbit.*

Das von Mallet (s. dies. Journ. LXX, 188) analysirte und vom Hypostilbit verschieden erachtete Mineral, welches Heddle für Laumontit hält, erkennt S. Haughton (Philos. Mag. (4) XIII, No. 89, 509) dennoch für Hypostilbit (Beudant's) an, aber für einen durch partielle Zersetzung veränderten. Wenn man den Stilbit als wasserhaltigen Kalk-Orthoklas ansehen darf, so ist der Hypostilbit wasserhaltiger Kalk-Oligoklas. Aber aus den Zahlen von Mallet's Analyse des veränderten Produkts lässt sich keine befriedigende Formel entwickeln.

Der Verf. hat ein Mineral von der Insel Skye analysirt, welches mit der Beschreibung von Mallet und Heddle

so gut übereinstimmt, dass er es unbedenklich für dasselbe ansieht. Die Zusammensetzung desselben stimmt jedoch mit der von Beudant's Hypostilbit überein; es waren in 100 Th.

$\dddot{Si}$	52,40
$\dddot{Al}$	17,98
$\dot{Ca}$	9,97
$\dot{Mg}$	0,36
$\dot{K}$	0,03
$\dot{Na}$	1,40
$\dot{H}$	17,83
	99,97

Dieser Hypostilbit unterscheidet sich von Mallet's Mineral nur durch einen grössern Wassergehalt und entsprechenden Mindergehalt der andern Bestandtheile und die Umwandlung in Mallet's Mineral würde wesentlich durch Wasserverlust herbeigeführt sein.

Der Verf. giebt schliesslich noch die Resultate der Analyse eines schönen Stilbits aus dem Nerbudda-Thal. Derselbe hat die bekannte Formel $\dot{Ca}\dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si}_3 + 6\dot{H}$ und in 100 Th. die Zusammensetzung:

$\dddot{Si}$	56,59
$\dddot{Al}$	15,35
$\dot{Ca}$	5,88
$\dot{Mg}$	0,82
$\dot{K}$	0,89
$\dot{Na}$	1,45
$\dot{H}$	17,48
	98,46

3) *Zusammensetzung des Allophans.*

Ein neuerlich entdecktes Vorkommen dieses Minerals bei New-Charlton unweit Woolwich hat A. B. Northcote Anlass zu wiederholten Analysen desselben gegeben (Phil. Magaz. XIII. No. 87. p. 338).

Es findet sich dort an zwei Seiten eines Kalksteinbruchs in einer Ader, die vermuthlich ursprünglich quer

durchging und beim Abbau des Bruchs mit weggeräumt ist. Der Verf. hat vier Exemplare untersucht, von denen die beiden ersten von den gegenüberstehenden Seiten des Bruchs, die beiden andern von denselben Seiten unweit von einander entlehnt sind.

No. I bernsteingelb, durchsichtig, ähnlich dem Copalharz, von 1,77 spec. Gew.

No. II helldurchscheinend, mehr zerreiblich, schwächer gelblich gefärbt, spec. Gew. 1,84.

No. III war dem vorigen sehr ähnlich.

No. IV rubinroth, durchsichtig, in Lagern geschichtet, die mit gewöhnlichen Allophanlagern wechseln.

Bei dem Trocknen bis 100° ging stets ein Antheil Kohlensäure mit dem Wasser fort und ein Theil Wasser blieb zurück. Diese Kohlensäure betrachtet der Verf. als solche, welche mit einer der Basen, wahrscheinlich nur dem Kalk, ein Bicarbonat bildet.

Das Resultat der Analysen, für welche der Verf. seine Methode der Kohlensäurebestimmung nicht angiebt, ist folgendes:

	No. I.	No. II.	No. III.	No. IV.
$\dddot{Al}$	31,34	37,30	39,09	32,88
$\dddot{Si}$	20,50	19,58	17,00	17,05
$\dot{H}$	42,91	39,19	40,92	40,31
$\dot{Ca}$	1,92 = $\dot{Ca}\ddot{C}$ 3,43	1,36 = 2,43 $\dot{Ca}\ddot{C}$	1,50 = 2,68 $\dot{Ca}\ddot{C}$	1,34 = 2,41 $\dot{Ca}\ddot{C}$
$\dot{Fe}$	0,31 = $\dot{Fe}\ddot{C}$ 0,49	0,11 = 0,17 $\dot{Fe}\ddot{C}$	Spur	$\dddot{Fe}$ 6,59
$\ddot{C}$	2,73	2,44	1,49	1,82
	99,71	99,98	100,00	99,99
Verl. b. 100° $\dot{H}$	27,11	20,76	20,10	21,97
Verl. b. 100° $\ddot{C}$	1,04	1,31	0,31	0,75

Mit Hinweglassung der für fremdartig erachteten Bestandtheile von Kalk, Kohlensäure und Eisenoxydul zieht der Verf. aus obigen Analysen nachstehende Formeln, indem er das Eisenoxyd in No. IV als einen ersetzenden Bestandtheil für Thonerde in dem Oxydhydratglied der Formel und überhaupt nur das bei 100° C. zurückbleibende Wasser als nicht hygroskopisches ansieht:

No. I. $\dddot{Al}$ $\dddot{Si}_3 + 3\,(\dddot{Al}\dot{H}_3)$
No. II. $\dddot{Al}$ $\dddot{Si}_3 + 4\,(\dddot{Al}\dot{H}_3)$
No. III. $\dddot{Al}$ $\dddot{Si}_3 + 5\,(\dddot{Al}\dot{H}_3)$
No. IV. $\dddot{Al}$ $\dddot{Si}_3 + 5\left(\begin{matrix}\dddot{Al}\dot{H}_{1\frac{1}{3}}\\ \dddot{F}_{\frac{2}{3}}\end{matrix}\right)\dot{H}_3$

Der Vergleich mit den Zahlen der Analyse lehrt, dass der Verf. mit der Hereinziehung des Wassers in die Formel ziemlich willkührlich verfahren ist, selbst wenn man zugesteht, dass alles bei 100° entfernte Wasser hygroskopisches war.

---

4) *Jodaluminium.*

Die Verbindung des Jods mit Aluminium stellte R. Weber (Pogg. Ann. CI, 495) durch Zusammenschmelzen von 1 Th. des Metalls mit 10—11 Th. Jod dar. Man bewerkstelligt dies am besten in einer dickwandigen beiderseits zugeschmolzenen Glasröhre durch gelindes Erwärmen, wobei die Vereinigung unter Feuererscheinung vor sich geht. Durch Sublimation bei Anwesenheit von ein wenig überschüssigem Metall kann das Jodid rein in zarten schneeweissen Blättchen erhalten werden, die leicht schmelzen und weiter erhitzt kochen, krystallinisch strahlig erstarren, an der Luft rauchen und durch Wasseranziehung schnell zerfliessen. Sie lösen sich in Wasser unter starker Wärmeentwickelung, aber die Lösung bräunt sich bald; auch in absolutem Alkohol sind sie löslich. Aus der wässerigen Lösung kann man durch schnelles Verdampfen unter der Luftpumpe ein farbloses krystallinisches Hydrat erhalten, welches an der Luft nicht raucht und schnell zerfliesst.

Bei der Analyse, in welcher das Jod als Jodsilber und die Thonerde als solche bestimmt wurde, ergab sich die procentige Zusammensetzung:

				Berechnet.
Jod	93,12	93,37	93,12	93,20
Aluminium	7,07	7,10	7,20	7,12

entsprechend der Formel AlJ_3 ($Al = 341{,}8$ $J = 1585{,}99$).

Das Jodaluminium verbindet sich mit Jodkali einer wachsglänzenden krystallinischen Masse, die schmilzt, schwer sich verflüchtigt und nicht, wie das Jodaluminium, beim Erhitzen an der Luft sich z
Die Analyse dieser Verbindung führte zu der $AlJ_3 + KJ$, denn es waren in 100 Theilen:

		Berechnet.
Jod	88,59	88,42
Aluminium	5,26	4,77
Kalium	5,76	6,81 .

Man erhält dieses Salz, wenn aus einer in ei tere gesteckten engen Glasröhre, in welcher man Jod nium dargestellt hat, dieses so heraussublimirt wir es erst ein wenig zuvor erhitztes Aluminium und Jodkalium trifft, welches in der weitern Röhre liegt. starkes Erhitzen wird der Ueberschuss des Jodalum entfernt.

---

5) *Umwandlung der Gerbsäure in Gallussäure.*

Bei der Behandlung der Galläpfel mit verschi verdünnten Säuren hat J. Horsley (*Repert. of t Assoc.* 1856. *Not. and Abstr. p.* 52.) die Beobachtung ge dass vergleichsweise schnell und reichlich die Kr sation von Gallussäure eintritt, wenn verdünnte Sc säure angewendet wird. Man befeuchtet gepulvert äpfel mit der verdünnten Säure, setzt sie in einer S dem Sonnenlicht aus und bemerkt schon in einige den Krystallbüschel an der Oberfläche. Nach wieder Befeuchten mit Säure und Eintrocknen vermehrt s Masse der Krystalle und es scheint dieses Verfahr Gewinnung der Gallussäure schneller zum Ziel zu als das gewöhnliche der Gährung.

Auch reine Gerbsäure giebt bei derselben Beha in sehr kurzer Zeit weisse Krystallbüschel von Gallu

XXX.

Ueber den Schwefel.

Von

Berthelot.

(*Compt. rend.* 1857. t. XLIV. (N. 7) p. 318 u. (N. 8) p. 378.)

Die nachfolgenden Untersuchungen betreffen die verschiedenen Zustände des freien Schwefels und die Beziehungen, welche zwischen diesen Zuständen und der Natur der Schwefelverbindungen existiren, aus welchen sie hervorgehen können; letzterer Punkt ist Hauptgegenstand meiner Arbeit.

Ich habe mir dabei hauptsächlich zwei Fragen vorgelegt, welche ich durch Versuche zu beantworten suchte. Diese sind: ob es nicht unter den vielen unähnlichen Zuständen des Schwefels, welche durch den Einfluss der Temperatur und mehr oder weniger rascher Abkühlung hervorgebracht werden, und deren Mannigfaltigkeit fast unendlich ist, gewisse fundamentale, stabile Zustände giebt, auf welche alle anderen zurückgeführt werden müssen; sowie ob diese Zustände, wenn sie existiren, nicht eine constante Beziehung zu der Natur der Verbindungen zeigen, aus welchen der Schwefel abgeschieden werden kann?

I. Zustand des Schwefels. Unter allen Zuständen des Schwefels unterscheide ich zwei als wesentliche, auf welche alle anderen zurückgeführt werden können; nämlich den octaëdrischen oder electronegativen Schwefel, welcher die Rolle eines Verbrennungsunterhalters spielt und den electropositiven Schwefel, der die Rolle eines verbrennlichen Elements spielt, im Allgemeinen amorph und unlöslich in den eigentlichen Lösungsmitteln ist. Das Studium dieser zwei Zustände vereinfacht dasjenige der Schwefelverbindungen und führt sie auf einen fundamentalen Gegensatz zurück: wenn sie nicht für sich existiren, so sind wenigstens alle übrigen, unendlich vielen, intermediäre und transitorische Zustände, welche auf unzweifelhafte Weise auf diese zwei Hauptzustände zurückgeführt werden können.

In der That gehören zum octaëdrischen Schwefel zwei weniger feste Zustände, der prismatische Schwefel und der weiche Schwefel der Polysulfurete; beide wandeln sich freiwillig unter dem Einflusse der Zeit in den octaëdrischen Schwefel um. Diese drei Varietäten sind in Schwefelkohlenstoff löslich.

Der electropositive Schwefel kann erhalten werden, indem man den Schwefel aus seinen Sauerstoff-, Chlor- oder Bromverbindungen frei macht. Der Schwefel des Chlorürs und des Bromürs bildet den stabilsten Grenzzustand. Er ist amorph und unlöslich in den eigentlichen Lösungsmitteln (Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff etc.)

Dem electropositiven Schwefel reihen sich drei andere weniger stabile Varietäten an.

a) Der weiche Schwefel der unterschwefligsauren Verbindungen, löslich in Schwefelkohlenstoff, aber durch einfaches Verdampfen der Lösungsmittel nach und nach unlöslich werdend. Der durch Einfluss der Wärme erhaltene weiche Schwefel und der aus der Mischung eines Sulfürs mit einem unterschwefligsauren Salze (Wirkung der Alkalien auf Schwefel) entstehende, können als ein Gemenge der beiden Arten des weichen Schwefels betrachtet werden, welche den zwei Fundamentalzuständen des Schwefels entsprechen.

b) Der unlösliche Schwefel, den man durch abwechselndes Ausziehen der Schwefelblumen mit Alkohol und mit Schwefelkohlenstoff erhält.

c) Der unlösliche Schwefel, welcher beim Erschöpfen des durch Wärme entstehenden weichen Schwefels mittelst Schwefelkohlenstoff zurückbleibt. Diese letzte Varietät ist die am wenigsten beständige; sie wird schon durch Kochen mit Alkohol während einiger Minuten durch Contactwirkung fast vollkommen umgewandelt in krystallisirbaren, in Schwefelkohlenstoff löslichen Schwefel.

Die Farbe dieser verschiedenen Varietäten liegt zwischen citronengelb und dunkelroth; sie hängt ab von den Umständen bei ihrer Bildung, oft auch von Spuren fremder Körper.

Sie unterscheiden sich von einander durch die grössere oder geringere Leichtigkeit, mit welcher sie sich sowohl durch eine Temperatur von 100° als auch bei gewöhnlicher Temperatur durch den Contact mit verschiedenen Körpern (Alkalien und ihre Sulfüre, Schwefelwasserstoff und Alkohol) in krystallisirbaren und löslichen Schwefel umwandeln.

Alle diese Varietäten des amorphen Schwefels können in die stabilste Fundamentalvarietät umgewandelt werden, wenn man sie in der Kälte in Berührung bringt mit Chlorschwefel, Bromschwefel, Jod und selbst bis zu einem gewissen Punkte mit rauchender Salpetersäure.

Umgekehrt lassen sich alle diese Varietäten vollkommen in octaëdrischen Schwefel umwandeln, wenn man sie wiederholt schmilzt oder sublimirt, oder sie aus ihrer Auflösung in einem Alkali oder einem alkalischen Sulfür ausfällt oder endlich wenn man sie während einiger Wochen bei gewöhnlicher Temperatur im Contacte mit Kalilösung zusammenstellt. Der prismatische Schwefel scheint in gewissen Fällen eines der Zwischenglieder dieser Umbildung zu sein.

Alle Formen des Schwefels lassen sich also auf zwei wesentliche Zustände zurückführen: den electropositiven, amorphen und unlöslichen Schwefel und den electronegativen oder octaëdrischen Schwefel. Von beiden Zuständen ist der letztere der stabilste.

Die vorstehenden Untersuchungen betreffen die Zustände des Schwefels unabhängig von den Umständen, unter welchen sie entstehen. Es bleibt daher noch übrig die Beziehungen festzustellen, welche zwischen diesen Zuständen und den Verbindungen bestehen, aus welchen der Schwefel erhalten werden kann.

II. Der erste aufzuklärende Punkt ist die Existenz einer constanten Beziehung zwischen dem Schwefel und den Verbindungen, aus welchen er abstammt.

Es ist einerseits der Zustand, des aus einer Verbindung abgeschiedenen Schwefels unabhängig von der Natur des zur Abscheidung angewendeten Agens, wenn nur dasselbe nicht alkalisch und nicht oxydirend wirkt und seine Wirkung rasch und ohne merkliche Wärmeentwicklung vor

sich geht. Andererseits ist der Zustand des aus einer Verbindung abgeschiedenen Schwefels auch unabhängig von dem Zustande des Schwefels, mit welchem die Verbindung dargestellt wurde. Ich habe verschiedene Varietäten des Schwefels bei gewöhnlicher Temperatur mit folgenden Körpern verbunden, als: Kali, alkalische Sulfüre, wasserfreie Schwefelsäure, schwefelsaures Natron, doppelt schwefligsaures Kali, Brom, Jod. Der aus allen diesen Verbindungen abgeschiedene Schwefel zeigte einen constanten Zustand, der unabhängig war von dem ursprünglichen Zustande.

III. Nach Feststellung dieser Thatsachen kann man versuchen die Zustände des Schwefels mit der Natur seiner Verbindungen in Vergleich zu bringen. Ich habe unter verschiedenen Bedingungen Schwefel dargestellt, welcher folgende Eigenschaften besass:

1) *Schwefel dargestellt durch die elektrische Säule.* Wenn man durch die Säule eine wässerige Lösung von Schwefelwasserstoff zersetzt, so scheidet sich am positiven Pole in Schwefelkohlenstoff vollkommen löslicher und krystallisirbarer Schwefel ab.

Aus wässeriger schwefliger Säure und aus Schwefelsäuremonohydrat erhält man durch Electrolyse am negativen Pole amorphen und in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel.

2) *Schwefel durch Zersetzung einer Schwefelverbindung.* Der durch freiwillige Zersetzung des Wasserstoffpolysulfurets (bereitet mit einem reinen Alkalipolysulfür) und des Calciumpolysulfürs abgeschiedene Schwefel ist vollkommen unlöslich in Schwefelkohlenstoff und krystallisirt in Octaëdern. Dieselbe Eigenschaft besitzt der durch Säuren aus reinem Natrium- oder Ammoniumpolysulfuret abgeschiedene Schwefel. In allen diesen Verbindungen spielt der Schwefel die Rolle eines Verbrenners, elektronegativen Elements.

Dagegen erhält man amorphen, unlöslichen Schwefel durch Zersetzung mittelst Wasser oder Chlorwasserstoffsäure der folgenden Verbindungen: unterschwefligsaures Natron, trithionsaures Kali, tetrathionsaures Natron, Pentathion-

säure, Chlorschwefel, Chlorschwefelkohlenstoff, Bromschwefel und Jodschwefel. In allen diesen Verbindungen spielt der Schwefel die Rolle eines verbrennlichen, electropositiven Elements.

3) *Schwefel durch wechselseitige Zersetzung des Schwefelwasserstoffs mittelst Schwefelsäure oder schwefliger Säure erhalten.* Dieser Schwefel ist ähnlich dem aus Thionverbindungen oder aus Chlorschwefel erhaltenen. Die Thionsäuren entstehen bekanntlich durch Reaktion der schwefligen Säure auf Schwefelwasserstoff und durch Zersetzung des Chlorschwefels. Der unter diesen Umständen gebildete Schwefel kann als durch unvollkommene Oxydation abgeschieden betrachtet werden, übereinstimmend mit Thatsachen, welche ich später anführen werde.

4) *Schwefel unter oxydirenden Umständen dargestellt.* Wenn man Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff unvollkommen verbrennen lässt, so erhält man amorphen und unlöslichen Schwefel. Jede Schwefelverbindung, welche fähig ist Schwefel zu liefern, (Thionverbindungen, Schwefelwasserstoff, Polysulfüre von Wasserstoff oder Ammonium, Sulfüre von Arsenik, Kupfer), gibt beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure amorphen Schwefel der stabilsten Varietät. Amorpher Schwefel entsteht auch bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schwefelsaures Eisenoxyd und eine Mischung von doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

Die Bildung des elektropositiven oder verbrennbaren Schwefels unter oxydirenden Umständen ist auffallend; sie beweist, dass der Schwefel im Entstehungsmomente den Zustand annimmt, welchen er in der oxydirten Verbindung besitzt, die sich zu bilden strebt.

Diese Thatsache steht ganz in Einklang mit den verschiedenen Contactwirkungen, welche ich oben bei den Zuständen des Schwefels erwähnt habe. In der That werden durch Einfluss des Chlorschwefels, Bromschwefels, des Jods, der Salpetersäure, welche alle durch Contact wirkende Körper sind, die verschiedenen Varietäten des amorphen Schwefels umgewandelt in die stabilste aller Arten, d. h. in diejenige, welche sowohl in dem Chlorschwefel und

Bromschwefel, als auch in der Schwefelsäure, die sich unter dem oxydirenden Einfluss der Salpetersäure bildet, zu präexistiren scheint.

Unter dem Einfluss der Alkalien dagegen und der Schwefelalkalien oder des Schwefelwasserstoffs, Substanzen, von denen die einen den Schwefel als Verbrenner enthalten, und die anderen dahin streben, ihm diese Rolle spielen zu lassen, werden die verschiedenen Varietäten des amorphen Schwefels durch Contactwirkung umgewandelt in den Zustand des octaëdrischen Schwefels oder des electronegativen Verbrenners. Man wird die Beziehungen bemerken, welche diese Thatsachen zwischen den Contactwirkungen und den elektrischen Zuständen der Körper feststellen. Es ist bekannt, dass der elektrische Sauerstoff oder das Ozon, unter dem Einfluss des Phosphors und verschiedener sehr oxydirbarer Körper entsteht; er giebt zu ähnlichen Bemerkungen Anlass. In allen angeführten Fällen scheinen der modificirende und der modificirte Körper, in Folge der chemischen Erscheinung, welche sie hervorzubringen streben, entgegengesetzte electrische Zustände anzunehmen, woraus die Contactumwandlungen des Schwefels und des Sauerstoffs hervorgehen.

Die Interpretation dieser Erscheinungen wird noch verstärkt durch verschiedene Beobachtungen bezüglich der ungleichen Leichtigkeit, mit welchen die verschiedenen Arten des Schwefels sich mit den Metallen und mit anderen Substanzen vereinigen. Ich erwähne namentlich folgende Beobachtung: Der electropositive Schwefel löst sich leicht und schnell in doppelt-schwefligsaurem Kali, während der octaëdrische oder electronegative sich darin nur äusserst langsam und in sehr geringer Menge löst. Die hiebei entstehende Verbindung aber ist trithionsaures Kali, welches dem electropositiven Schwefel entspricht.

Alle diese Thatsachen führen zu demselben allgemeinen Schlusse, dass nämlich die Zustände des freien Schwefels an die Rolle geknüpft sind, welche er in seinen Verbindungen spielt. Diese verschiedenen Umstände, ich wiederhole es, können zurückgeführt werden auf zwei Fundamentalvarietäten, welche den doppelten Rollen des

Schwefels entsprechen. Spielt der Schwefel die Rolle des electronegativen Elementes oder Verbrenners, analog dem Chlor oder dem Sauerstoff, so hat er die Form des krystallisirten, octaëdrischen Schwefels und ist löslich in Schwefelkohlenstoff. Im anderen Falle, wenn er die Rolle des electropositiven oder verbrennlichen Elements spielt, ähnlich dem Wasserstoff und den Metallen, nimmt er die Form des amorphen in den eigentlichen Lösungsmitteln unlöslichen Schwefels an.

Diese Beobachtungen liefern ein neues Beispiel der Beziehungen, welche zwischen den chemischen und den electrischen Erscheinungen bestehen. Sie legen dar, dass ein einfacher Körper unter dem Einfluss electrischer Kräfte, welche in dem Augenblicke wirken, wo der Körper frei wird, mehrfache bleibende Zustände annehmen kann.

Die Bildung des Ozons (electronegativen Sauerstoffs?), fast alle dem Entstehungszustande zugeschriebene Thatsachen und viele durch Contactwirkung hervorgebrachte Erscheinungen haben ohne Zweifel analoge Ursachen. Der Schwefel aber stellt einen der vollkommensten und best charakterisirten Typus dieser Art von Erscheinungen dar.

Nicht weniger auffallend ist die Analogie zwischen den genannten Zuständen des durch Wärme veränderten Schwefels und denen, welche er durch Einfluss der Electricität annimmt. Hier zeigt sich ein neues Band, das um so wichtiger ist, als es sich auch beim Studium einer andern einfachen Substanz, dem Selen findet, und vielleicht selbst bei dem Phosphor, wie ich versuchen werde, zu zeigen.

IV. Die Eigenschaften, welche den Schwefel dem Selen nähern, sind bekannt: diese zwei einfachen Körper bilden analoge und oft isomorphe Verbindungen. Auch finden sich diese Aehnlichkeiten selbst in den Modificationen wieder, welche das Selen unter dem Einfluss der Wärme annimmt und in der Existenz verschiedener Varietäten des Selens. Man unterscheidet krystallisirbare, amorphe, in Schwefelkohlenstoff lösliche und unlösliche Varietäten (Hittorf, Mitscherlich, Regnault). Ferner ist bekannt, dass das aus den Verbindungen abgeschiedene Selen nicht

immer dieselben Eigenschaften besitzt: so ist z. B. das aus den Selenalkaliverbindungen erhaltene Selen krystallisirbar, während das aus der selenigen Säure erhaltene amorph und glasig ist. Ohne in das Detail dieser verschiedenen, noch wenig bekannten Thatsachen näher einzugehen, begnügte ich mich damit die Selenwasserstoffsäure und die selenige Säure durch die Säule zu zersetzen, um das Selen einerseits am positiven, andererseits am negativen Pole zu erhalten.

Das am positiven Pole bei Zersetzung der Selenwasserstoffsäure abgeschiedene Selen ist vollständig oder fast vollkommen löslich in Schwefelkohlenstoff, während das durch Electrolyse der selenigen Säure am negativen Pole abgeschiedene Selen grossentheils unlöslich ist und selbst der anfangs gelöste Theil durch blosses Verdampfen bald wieder unlöslich wird, beinahe wie der Schwefel der unterschwefligsauren Salze.

Diese Thatsachen sind denen ganz ähnlich, welche man bei Electrolyse der Säuren des Schwefels beobachtet hat; sie beweisen also die Existenz zweier Varietäten des Selens, einer electropositiven und einer electronegativen.

Die verschiedenen Zustände, welche der Phosphor unter dem Einflusse der Wärme annimmt, der rothe, amorphe, in Schwefelkohlenstoff unlösliche (*Schrötter*) und der weisse, krystallisirbare und lösliche sind gleichfalls ähnliche Zustände, wie die, welche der Schwefel unter denselben Einflüssen annimmt. Leider kann man, wegen accessorischer Umstände den Phosphor nicht durch Electrolyse aus den Verbindungen abscheiden, in denen er eine antagonistische Rolle spielt. Man muss aber bedenken, dass der rothe P[illegible] entsteht durch Einfluss von Jod, Brom und Chl[illegible] wie bei Einwirkung des Phosphorwasserstoffs auf C[illegible]orphosphor oder bei unvollständiger Verbrennung des Phosphors und des Phosphorwasserstoffs. Diese Bedingungen sind aber ganz ähnlich einigen von denen, unter welchen der amorphe, electropositive Schwefel entsteht. Noch ist zu bemerken, dass die Verbrennungswärme des rothen Phosphors und die des amorphen Schwe-

ls beziehungsweise geringer ist, als die des weissen hosphors und des octaëdrischen Schwefels (*Favre.*)

Nach diesen verschiedenen Erscheinungen wird man arauf geführt, mit einiger Wahrscheinlichkeit den rothen, morphen, unlöslichen Phosphor als das Analogon des lectropositiven, amorphen und unlöslichen Schwefels zu etrachten; den weissen, krystallisirbaren, löslichen Phoshor dagegen als das Analogon des electronegativen, löslichen, krystallisirbaren Schwefels.

Bis zu welchem Punkte sich nun diese Analogien erstrecken zwischen den Zuständen des Schwefels, Selens, hosphors und selbst des Sauerstoffs und den verschieenen Zuständen, welche man bei den meisten Metalloïden nd namentlich bei dem Kohlenstoff, Bor und Silicium ennen gelernt hat, ist eine bis jetzt nicht zu lösende rage. Ich will nur bemerken, dass der krystallisirte Kohnstoff amorph unter dem Einflusse des electrischen Funkens ird und dass der aus Eisencarbür sich abscheidende Kohnstoff krystallisirt ist, Erscheinungen die bis zu einem ewissen Punkte analog denen sind, welche der Schwefel rbietet.

Diese Fragen sind um so schwieriger, als die meisten nfachen Körper, nicht wie der Schwefel, aus ihren Verndungen durch schwache und zu regelnde Wirkungen geschieden werden können und nicht fähig sind leicht rschiedene und scharf von einander unterscheidbare Zuände anzunehmen. Andererseits spielen nicht alle zwei it bestimmte antagonistische Rollen und scheinen auch cht alle fähig zu sein im freien Zustande in mehreren rmanenten Gleichgewichtszuständen auftreten zu können.

Dies sind aber die Zustände, welche der Untersuchung es Schwefels ein ganz b[illegible] verleihen.

Freier Schwefel, Sauerstoff, Phosphor, [illegible]es Selen zeien sich in mehreren Zuständen, welche verschiedene phykalische und chemische Eigenschaften besitzen, und ich laube, besonders für den Schwefel gezeigt zu haben, dass iese Zustände auf die verschiedenen chemischen Funconen, welche der einfache Körper in seinen Verbindunen erfüllt, bezogen werden können.

In einer vorstehender Abhandlung beigefügten Notiz bemerkt Ch. Sainte-Claire Deville, dass er schon in früheren Arbeiten, die er 1845 und 1850 der Akademie vorgelegt habe und die in einer ausführlichen Arbeit *Annales de Chim. et de Phys.* 3. *ser. t. XLVII.* niedergelegt sind, nachgewiesen habe, dass unter den vier Zuständen des Schwefels, dem octaëdrischen, prismatischen, dem weichen Schwefel und dem unlöslichen nur der octaëdrische und der unlösliche Zustand stabil sind. (S. d. J. Bd. LVI. p. 359 und 363.)

XXXI.

Ueber den rothen oder amorphen Phosphor.

Von

J. Personne.

(Compt. rend. 1857. t. XLIV. (No. 3.) p. 113.)

Wirkung der Luft. Der rothe Phosphor verbindet sich in Form dicker Stücke der Luft ausgesetzt bei gewöhnlicher Temperatur nicht merkbar mit Sauerstoff, dagegen absorbirt er im fein vertheilten Zustande, wie er im Handel vorkommt, bei gewöhnlicher Temperatur, Sauerstoff aus der Luft, wie der gewöhnliche Phosphor und wandelt sich in eine phosphorige und Phosphorsäure enthaltende Flüssigkeit um; dabei beobachtet man im Dunkeln kein Leuchten. Die Gegenwart von Wasser erleichtert diese Oxydation sehr. So erhält man durch tägliches Begiessen von auf einem Filter befindlichen rothen Phosphor mit Wasser täglich neue Quantitäten einer sauren Flüssigkeit, welche Silbersalpeter schwarz fällt. In unvollkommen verschlossenen Gefässen kann daher der zertheilte amorphe Phosphor nicht unverändert aufbewahrt worden, er wird feucht und ist öfters mit saurer Flüssigkeit getränkt. Der amorphe Phosphor in Stücken, verhält sich ebenso in

euchter Luft, nur oxydirt er sich, in Folge seiner Cohäsion langsamer und folglich nicht so deutlich sichtbar.

Zur Aufklärung der Frage, ob diese Oxydation dem rothen Phosphor eigen ist, oder ob dieser sich zuvor erst in gewöhnlichem Phosphor umwandelt, wurde in mehrere verschlossene Röhren durch Waschen mit kochendem Schwefelkohlenstoff vollkommen gereinigter rother Phosphor gebracht und diese Röhren während 2 Monaten in einem 25—30° warmen Treibhause aufbewahrt. Hierbei entstehender gewöhnlicher Phosphor hätte durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff oder durch sein Leuchten beim Oeffnen der Röhren im Dunkeln nachgewiesen werden können. Diese Proben zeigten aber zu keiner Zeit das Vorhandensein von gewöhnlichem Phosphor in den Röhren an; während dieser rothe Phosphor sich in Berührung mit feuchter Luft rasch säuerte; was also beweist, dass die Absorption von Sauerstoff dem rothen Phosphor gleichfalls eigen ist.

Wirkung des Chlors. Schrötter giebt an, der rothe Phosphor verbinde sich unter Wärmeentwicklung bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlor, ohne dabei zu leuchten, es entstehe Anfangs Chlorür, dann Chlorid; erhitzt man denselben in Chlorgas, so tritt Entflammung ein. Ich habe folgende, etwas abweichende Beobachtungen über diesen Punkt gemacht. Bringt man den rothen Phosphor, in zertheiltem Zustande, in eine kleine tubulirte Retorte, die mit einer abgekühlten Vorlage versehen ist, und leitet bei gewöhnlicher Temperatur auf seine Oberfläche Chlorgas, so erglüht derselbe, ohne Bildung einer Flamme und verbrennt wie Feuerschwamm. Das Erglühen folgt dem Gasstrome. Es findet also Lichtentwicklung statt, auch habe ich keine Spur Chlorür, sondern nur Chlorid als Produkt nachweisen können, was vorherzusehen war, indem sich bei diesem Versuche das Chlor stets im Ueberschuss gegen den noch unveränderten rothen Phosphor befindet.

Salpetersäure. Dieselbe löst den rothen Phosphor, wie den gewöhnlichen, warm oder kalt, ungemein leicht, unter Bildung von salpetrigen Dämpfen und von phosphoriger und Phosphorsäure. Diese Auflösung geht so leicht vor

sich, dass ich es für vortheilhaft halte, bei Darstellung der dreibasischen Phosphorsäure statt des gewöhnlichen Phosphors rothen anzuwenden, da ersterer sich in schwacher Säure nur langsam löst und die Lösung in concentrirter Säure gefährlich ist.

Metallsalze. Nach Schrötter reducirt der rothe Phosphor ihre Auflösungen nicht. Ich habe gefunden, dass er kalte oder warme Silberlösung vollkommen reducirt, wenn auch etwas langsamer als dies durch gewöhnlichen Phosphor geschieht.

Die leichte Oxydation des rothen Phosphors an der Luft und seine Umbildung bei gewöhnlicher Temperatur in phosphorige Säure schien mir besonders desshalb wichtig, da man denselben als gefahrlos bei Anfertigung von Zündrequisiten für den gewöhnlichen Phosphor empfohlen hat und da nach Versuchen von Wöhler und Frerichs die phosphorige Säure so äusserst giftig wirkt, dass schon 0,5 Grm. derselben einen Hund in einer Stunde tödten, sowie weil andererseits von Bussy und später von Orfila und Rigout gezeigt wurde, dass der rothe Phosphor unschädlich auf den thierischen Organismus wirkt. Man könnte demnach glauben, seine Unschädlichkeit sei nur bedingt gewesen durch die Abwesenheit der phosphorigen Säure und vermuthen, dass ein der Luft ausgesetzt gewesener rother Phosphor andere Erscheinungen hervorbrächte. Ich stellte desshalb direkte Versuche an, welche ergaben, dass die phosphorige Säure unschädlich für den thierischen Organismus ist. Sechs Hunde, welche ich zu diesen Versuchen benützte, erhielten Dosen von 0,6 Grm. bis 1,45 Grm. wasserfreie phosphorige Säure. Bei allen wurde die Speiseröhre nach Injection der verdünnten Lösung in den Magen unterbunden und dennoch lebten alle zu meinem grossen Erstaunen 6, 8 ja selbst 9 Tage nach der Injection. Ich bemerke, dass zu jedem Versuche eine neu dargestellte Säure verwendet wurde und die verbrauchte Quantität ganz genau aus der Umbildung des Quecksilberchlorids in Chlorür nach folgender Gleichung bestimmt wurde:

$$PO_3 + 4HgCl + 2HO = PO_5 + 2Hg_2Cl + 2HCl.$$

Die angewendete Säure wurde durch Zersetzung des osphorchlorürs mit Wasser und Abdampfen der Flüssig- .t über Kalk unter der Luftpumpe erhalten.

Es ist mir nicht bekannt, welche Säure und auf welche ›ise dieselbe von den deutschen Chemikern angewendet rden ist. Nach vorstehenden Versuchen ist es mir aber ›t unmöglich, der phosphorigen Säure giftige Wirkungen izulegen.

Ebenso fand ich die phosphatische Säure unschädlich.

Aus diesen Beobachtungen ergeben sich daher fol- ›nde Schlüsse:

1) Der rothe oder amorphe Phosphor oxydirt sich bei ewöhnlicher Temperatur an der Luft, ohne dabei zu ›uchten und giebt dieselben Säuren wie der gewöhnliche 'hosphor.

2) Die phosphorige Säure scheint nicht die giftigen ligenschaften zu besitzen, die ihr von Wöhler und Fre- ichs beigelegt werden, und der rothe Phosphor verdankt eine Unschädlichkeit nicht der Abwesenheit der phospho- igen Säure.

XXXII.

Jeber das Silicium und seine Verbindungen mit Metallen.

Von

H. Ste.-Claire Deville und **H. Caron.**

Alle Metalle und auch die ihnen zunächst stehenden letalloïde haben die Eigenschaft, sich gegenseitig aufzu- sen und Legirungen zu bilden. Die Legirungen ver- ılten sich wie wahre Auflösungen des einen Metalls in nem anderen, ähnlich den wässrigen Auflösungen, aus elchen man durch Veränderung der Temperatur oder

durch Verdampfen wasserhaltige Verbindungen oder den gelösten Körper selbst in reinem Zustande erhalten kann. Diese Beobachtung kann man auch bei gewissen Metalloïden machen, wie bei dem Kohlenstoff, dem Bor und dem Silicium, welche in dieser Hinsicht sich wie Metalle verhalten. Man hat Graphit, Bor und Silicium dargestellt durch Ausziehen aus wahren Legirungen.

Bekanntlich krystallisirt das Silicium aus Aluminium aus; es war nicht unwahrscheinlich, dass auch andere Metalle die Eigenschaft besässen das Silicium aufzulösen. Als ein anderes Lösungsmittel hat sich uns das Zink gezeigt, das durch seine Flüchtigkeit auch in anderer Hinsicht als ein geeigneter Körper erschien. Die in diesen Metallen gelösten einfachen Körper könnten, wenn sie unangreifbar durch Säuren sind, durch Auflösen des Zinks in den Säuren, oder wenn sie feuerbeständig sind, durch Verdampfen des Metalls getrennt werden. Es würde auf diese Weise die Möglichkeit, einfache Körper aus metallischen Auflösungen darzustellen, sehr vervielfältigt.

Die Darstellung des Siliciums durch Zink ist eine sehr leichte Operation, die gestattet, dasselbe mit wenig Kosten in beträchtlichen Quantitäten und von der schönsten Form zu erhalten. Man trägt zu dem Zwecke in einen rothglühenden Tiegel ein inniges Gemenge von 3 Theilen kieselflusssaurem Kali, 1 Theil in kleine Stücke zerschnittenem Natrium und 1 Theil Zinkgranalien ein; das Silicium wird hierbei mit sehr schwacher Reaction reducirt. Um die Körper in vollkommenen Fluss zu bringen, erhitzt man den gefüllten Tiegel während einiger Zeit zur Rothgluth, bis die Schlacke gut geflossen ist, steigert aber die Temperatur nicht so hoch, dass das Zink verdampft, da man sonst Verluste zu befürchten hat. Nach dem langsamen Erkalten und Zerschlagen des Tiegels findet man in diesem einen Zinkregulus, der ganz durchdrungen und namentlich auf seinen äusseren Theilen besetzt ist mit langen Nadeln von Silicium. Diese sind Aneinanderreihungen von regulären Oktaëdern, oft keilförmig, und so zusammengefügt, dass die Axen, welche die Spitzen zweier gegenüberliegender

Winkel vereinigen, parallel zu einander liegen. An den meisten dieser Krystalle haben wir den Winkel 109° 28′ gefunden. Um die Krystalle zu isoliren, löst man mittelst Salzsäure das Zink und kocht sie mit Salpetersäure.

Man erhält auf diese Weise sehr schöne und grosse Krystalle von Silicium und in grösserer Menge als nach allen anderen Methoden. Es scheint das Zink im Augenblicke seines Festwerdens nicht viel Silicium aufgelöst zurückzubehalten, denn in der Flüssigkeit fanden wir nur Spuren von Kieselsäure oder von Siliciumgraphit. Nur der Theil des Siliciums könnte verloren gehen, welcher sich vielleicht in Form des von Wöhler und Buff beschriebenen Siliciumwasserstoffs bei Auflösung des Zinks entwickelt.

Wenn man das siliciumhaltige Zink weit über die Temperatur erhitzt, wobei es verdampft, so bleibt das Silicium, völlig frei von Zink, in Form einer geschmolzenen Masse zurück, welche beim Erstarren alle bekannten Krystallformen des geschmolzenen Siliciums annimmt. Das reine Silicium kann man schmelzen und in Formen giessen. Wir haben Barren daraus dargestellt.

Hinsichtlich der Verbindungen des Siliciums mit den wichtigsten Metallen haben wir bis jetzt Folgendes gefunden. Es giebt mit Eisen mehrere Sorten von Gusseisen oder leicht schmelzbare Stahlsorten, in welchen das Silicium die Rolle des Kohlenstoffs spielt.

Siliciumkupfer oder *Kupferstahl.* Wenn man Silicium aus Chlorür mittelst Natrium im Kupferchiffchen darstellt, so bemerkt man, dass dieses mit einer weissen Metallschicht bedeckt ist, welche der Feile widersteht. Diese ist eine Siliciumkupferverbindung, die wir auf sehr leichte Weise in beträchtlicher Menge dargestellt haben. Man erhält eine sehr harte Legirung, spröde und weiss wie Wismuth, die 12 p. C. Silicium enthält, wenn man ein Gemenge von 3 Th. kieselflusssaurem Kali*), 1 Th. Natrium

*) Man kann das Kalisalz ersetzen durch ein Gemenge aus Sand und Kochsalz, die Reduction ist aber dann schwieriger.

und 1 Th. Kupferspähnen bei einer solchen Temperatı schmilzt, dass das Metallbad sich mit einer sehr flüssige Schlacke bedeckt*). Die blosgelegte Siliciumkupferlegirun ist meist schmelzbarer als Silber und diente uns zur Dar stellung anderer Legirungen.

Eine Kupferlegirung mit 4,8 p. C. Silicium hat schön hellgelbe Bronzefarbe, ist etwas härter als Eisen, läss sich feilen, sägen und drehen wie Eisen; während die gewöhnliche Bronze viel weniger hart ist und die Werkzeug verschmiert. Sie ist so schmelzbar wie gewöhnliche Bronz und vollkommen dehnbar. Die daraus gefertigten Dräht besitzen wenigstens dieselbe Zähigkeit wie Eisendrähte.

Je mehr die Legirungen Silicium enthalten, dest härter und dehnbarer sind sie. Alle diese Verbindunger sind dadurch charakterisirt, dass sie homogen sind, als das Silicium gleichmässig vertheilt enthalten. Zähigkeit Härte und Dehnbarkeit sind sehr schätzbare Eigenschafter des Kupferstahls, sie beweisen, dass das Silicium das Kupfer ebenso in seinen Eigenschaften verändern kann, wie dies bei Umwandlung des Eisens in Stahl durch Kohlenstoff oder Silicium geschieht.

Wir haben aus Siliciumkupfer zwei kleine Geschützröhren dargestellt; dabei ist das Material allen Proben unterworfen worden, um zu sehen, wie es sich gegen die verschiedenen Werkzeuge verhält. Die eine Kanone ist aus einer Legirung gefertigt, welche 4,8 p. C. Silicium enthält, die andere aus einer an Silicium reicheren Legirung, welche härter, aber etwas brüchig ist.

Das Blei scheint mit dem Silicium keine Legirung zu geben; so bleibt z. B. beim Abrauchen einer Lösung von Silicium in käuflichem Zink unter dem Siliciumregulus eine kleine Bleikugel zurück, welche durch die angewendete Hitze nicht völlig verdampft ist.

---

*) Die Schlacke besteht aus zwei Theilen, der eine ist leichtflüssig und durchscheinend, dieser wird weggeworfen; der andere teigig und schwarz. Schmilzt man den schwarzen Theil abermals mit Kupfer, so erhält man noch weisse Siliciumverbindung, man muss aber dann viel stärker erhitzen.

XXXIII.
Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure und schwefligsaurer Salze auf Aminkobaltsesquioxyde.

Von

Dr. **Carl Künzel.**

Unter der Leitung meines verehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. Erdmann, beschäftigte ich mich längere Zeit mit den Ammoniakmetallverbindungen und ganz besonders lenkte ich meine Aufmerksamkeit auf das merkwürdige, bis jetzt noch nicht beschriebene Verhalten der Kobaltammoniakverbindungen, welche ein Sesquioxyd des Kobalts enthalten, gegen schweflige Säure und schwefligsaure Salze.

Im Nachstehenden erlaube ich mir nun die Resultate meiner Untersuchungen der Oeffentlichkeit zu übergeben.

Bringt man salpetersaure oder schwefelsaure Aminkobaltsesquioxyde oder Aminkobaltsesquichloride in Ammoniak gelöst mit schwefliger Säure oder schwefligsaurem Ammoniak zusammen, so findet eine Zersetzung der angewendeten Aminkobaltverbindung, meist jedoch ohne Desoxydation des Kobaltsesquioxydes statt; es bilden sich schwefligsaure Aminkobaltsesquioxyde von wechselnder Zusammensetzung in Bezug auf die Verhältnisse zwischen Ammoniakkobaltsesquioxyd und Säure, zugleich aber salpetersaures, schwefelsaures oder Chlorwasserstoff-Ammoniak. Die hierbei erhaltenen Verbindungen sind theilweise sehr leicht zersetzbar, ihre Trennung und Reindarstellung ist meist höchst schwierig, da einige neben ihrer ungemein leichten Zersetzbarkeit auch eine sehr grosse Löslichkeit in den anwendbaren Mitteln zeigen. Obgleich z. B. kaum zu bezweifeln ist, dass eine den Roseokobaltiaksalzen Fremy's entsprechende Verbindung mit schwefliger Säure existirt, so war es mir doch nicht möglich, diese nach der von mir in Anwendung gebrachten Methode in fester Form zu erhalten, da dieselbe ungemein leicht löslich, zugleich

aber auch sehr leicht zersetzbar zu sein scheint. Die gelben Flüssigkeiten, welche man bei Einwirkung von schwefliger Säure auf eine Lösung von Pentaminkobaltsesquichlorid bei einem Ueberschuss von Ammoniak erhält, scheinen diese Verbindung oder vielleicht auch die den Luteokobaltiaksalzen Fremy's entsprechende schwefligsaure Verbindung zu enthalten.

Die Produkte der Einwirkung von schwefliger Säure auf Aminkobaltsesquioxyde sind verschiedene je nach der Temperatur, bei welcher die Einwirkung stattfand, nach der Concentration der Flüssigkeiten, nach der Menge des vorhandenen Ammoniaks und endlich nach der Menge der in Anwendung gebrachten schwefligen Säure.

Alle von mir rein dargestellten Verbindungen aus schwefliger Säure, Ammoniak und Kobalt, enthalten letzteres in Form von Sesquioxyd und es scheint daher, dass in den meisten Fällen die schweflige Säure nicht im Stande ist das Sesquioxyd des Kobalt bei Gegenwart von Ammoniak in Kobaltoxydul überzuführen, dass vielmehr nur ein einfacher Austausch zwischen der Säure der angewendeten Aminkobaltverbindung und der schwefligen Säure stattfindet.

Obgleich ich ganz dieselben Produkte bei Anwendung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Pentaminkobaltsesquioxyd erhielt, habe ich doch meist bei meiner Untersuchung das Pentaminsesquichlorid als Ausgangspunkt gewählt, da man sich bei Anwendung dieser Verbindung einestheils am leichtesten von der Reinheit der erhaltenen Produkte überzeugen kann und anderntheils dieses Aminkobaltsesquichlorid unter allen ähnlichen Verbindungen am leichtesten rein dargestellt werden kann.

Die empirische Zusammensetzung der von mir dargestellten Verbindungen wurde nach folgenden Methoden festgestellt:

1) *Kobaltbestimmung.* Die Verbindung wurde im Porcellantiegel geglüht, die rückständige Masse, meist bestehend aus Kobaltoxyd und schwefelsaurem Kobaltoxydul, wurde mit Schwefelsäure übergossen, eingedampft und

nach gelindem Glühen das Kobalt als schwefelsaures Kobaltoxydul gewogen.

2) *Bestimmung des Ammoniaks.* Die meisten der von mir untersuchten Verbindungen liessen sich nur schwer durch Kochen mit Kalilauge zerlegen; wesshalb ich dieselben in einem Gasentwickelungsapparate mit schiefaufsteigender Röhre und Eingussrohr erst mit einer Auflösung von Schwefelkalium in Wasser zerlegte und hierauf das Ammoniak durch Kochen mit Kalilauge austrieb. Das sich entwickelnde Ammoniak wurde theils in titrirter Schwefelsäure aufgefangen und letztere mit Natronlauge zurücktitrirt, theils in Salzsäure und als Salmiak oder Platinsalmiak bestimmt.

3) *Schwefelbestimmung.* Die Verbindungen wurden durch Kochen mit Salpetersäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali oxydirt und die gebildete Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt gewogen.

4) *Wasserstoffbestimmung.* 0,500—1 Grm. der Verbindung wurden mit Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd und viel vorgelegten Kupferdrehspähnen verbrannt, das sich bildende Wasser wurde im Chlorcalciumapparat aufgefangen und gewogen.

Ueber die empirische Zusammensetzung des Pentaminkobaltsesquichlorid herrschen noch einige Zweifel; da ich nun diese Verbindung als Ausgangspunkt für meine Untersuchung wählte, so suchte ich vor Allem jene Unsicherheit zu beseitigen.

Nach Claudet besteht das Pentaminkobaltsesquichlorid aus $Co_2Cl_3N_5H_{16}$ nach Anderen aus $Co_2Cl_3N_5H_{15}$. Diese Differenz lässt sich nun nicht durch die directe Analyse beseitigen, da dieselbe auf 250,5 Theile nur 1 Theil beträgt und mithin schon die unvermeidlichen Versuchsfehler, grössere Differenzen herbeiführen. Die Frage kann jedoch durch die quantitative Bestimmung der Zersetzungsprodukte der Verbindung beim Erhitzen entschieden werden. Bestände die Verbindung aus $Co_2Cl_3N_5H_{16}$, so würde man beim Erhitzen derselben erhalten Kobaltchlorür, Salmiak und Ammoniak; besteht sie aber aus $Co_2Cl_3N_5H_{15}$ so muss

sie geben: Kobaltchlorür, Salmiak, Ammoniak und Stickstoff nach den Gleichungen:

$$Co_2C_3N_5H_{16} = 2CoCl + NH_4Cl + 4NH_3.$$

$$3(Co_2Cl_3N_5H_{15}) = 6CoCl + 3(NH_4Cl) + 11NH_3 + N.$$

Claudet hat zwar das Verhalten des Pentaminkobaltsesquichlorids beim Erhitzen geprüft, er hat jedoch mit den meinigen nicht übereinstimmende Resultate erhalten, und dies hat höchst wahrscheinlich darin seinen Grund, dass Claudet eine geringe Menge Substanz durch Erhitzen zerlegte und daher die geringe Menge des entwickelnden Stickstoffs übersah.

Ich habe eine grössere Menge dieser Verbindung durch Erhitzen in folgender Weise zerlegt:

Ich füllte den hinteren Theil (etwa 8 Zoll) einer 30 Zoll langen Verbrennungsröhre mit reinem kohlensauren Bleioxyd und brachte dann mehrere Grammen des Pentaminkobaltsesquichlorids, durch einen Asbestpfropfen von dem kohlensauren Bleioxyd getrennt, in den vorderen Theil der Röhre. An der Röhre war ein mit Schwefelsäure ($1SO_3:3HO$) gefüllter Kugelapparat und an diesem ein Gasentwickelungsrohr befestigt, über dessen Mündung eine graduirte mit Kalilauge gefüllte Gasmaassröhre gestellt wurde, ganz wie bei Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen.

Vor dem Aufsetzen der Maassröhre wurde, um alle Luft aus dem Apparat auszutreiben, durch Erhitzen des kohlensauren Bleioxyds Kohlensäure entwickelt; nachdem dies geschehen war, wurde die Kobaltverbindung durch Erhitzen zerlegt, das sich entwickelnde Gas in der Maassröhre aufgefangen und endlich nochmals ein starker Strom von Kohlensäure durch den Apparat geleitet.

Die Resultate waren folgende:

4,080 Grm. Pentaminkobaltsesquichlorid gaben 72 C. C. Stickstoff bei 27° C. Temperatur und 755,70 Millim. Druck. Dies giebt reducirt auf Normaltemperatur und Druck, nach Abzug der Tension der Wasserdämpfe:

62,2 C. C. Stickstoff = 0,0784 Grm.

Nach der Formel: $Co_2Cl_3N_5H_{15}$ den sich entwickelnden Stickstoff berechnet, würde man aus 4,080 Grm. erhalten müssen:

0,076 Grm. Stickstoff = 60,3 C. C.
gefunden 0,0784 „ „ = 62,2 „

Es ist demnach erwiesen, dass die empirische Formel dieser Verbindung nicht $Co_2Cl_3N_5H_{16}$ sondern $Co_2Cl_3N_5H_{15}$ ist.

Schwefligsaures Triaminkobaltsesquioxyd.

$$\widehat{Co_2O_3 + 3NH_3} + 3SO_2 + HO.$$

Bringt man in einem verschliessbaren Kölbchen eine concentrirte Lösung von Pentaminkobaltsesquichlorid in Wasser, dem wenig Ammoniak zugesetzt ist mit so viel saurem schwefligsaurem Ammoniak zusammen, dass die Flüssigkeit weder nach schwefliger Säure noch nach Ammoniak riecht, so färbt sich die ursprünglich rothe Flüssigkeit dunkelgelb und es scheiden sich bald gelbe Krystallnadeln von *schwefligsaurem Triaminkobaltsesquioxyd* aus, die von der Flüssigkeit getrennt und mit Wasser ausgewaschen werden. Je nach der Concentration und Temperatur der Flüssigkeiten erhält man das schwefligsaure Triaminkobaltsesquioxyd entweder in Form eines gelben Pulvers, bestehend aus mikroskopischen Krystallnadeln oder als grössere nadelförmige Krystalle von starkem Glanz und ziemlicher Härte. Die Verbindung ist in kaltem Wasser unlöslich, beim längeren Kochen mit Wasser wird sie langsam zersetzt, beim Erhitzen in einer Glasröhre giebt sie Wasser, Ammoniak, schwefligsaures und schwefelsaures Ammoniak, während schwefelsaures Kobaltoxydul und Kobaltoxyd zurückbleiben.

Gegen Reagentien verhält sich das schwefligsaure Triaminkobaltsesquioxyd folgendermaassen:

Ammoniak in der Kälte keine Einwirkung, beim längeren Kochen Zersetzung unter Bildung einer gelben Lösung.

Chlorwasserstoff in der Kälte langsame, beim Kochen schnellere Zersetzung unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Verdünnte Schwefelsäure wie Chlorwasserstoff.

Concentrirte Schwefelsäure sofortige Zersetzung unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Kalilauge beim Kochen Entwickelung von Ammoniak und Abscheidung von Kobaltoxyd.

Quantitative Analyse.

1) *Kobaltbestimmung.*

a) 0,310 Subst. gaben 0,197 schwefelsaures Kobaltoxydul = 0,075 Kobalt = 24,193 p. C. Kobalt.

b) 0,427 Grm. Subst. gaben 0,269 schwefelsaures Kobaltoxydul = 0,1024 Kobalt = 24,014 p. C. Kobalt.

Mittel: 24,103 p. C. Kobalt.

2) *Ammoniakbestimmung.*

a) 0,530 Grm. Subst. sättigten 6,5 C. C. Säure ($40SO_3$: 1000HO) = 0,1105 Ammoniak = 20,85 p. C.

b) 0,997 Grm. Subst. sättigten 12,5 C. C. Säure = 0,2125 Grm. Ammoniak = 21,318 p. C.

Mittel = 21,084 p. C. Ammoniak.

3) *Schwefelbestimmung.*

a) 0,349 Grm. Subst. gaben 0,520 schwefelsauren Baryt = 0,0714 Grm. Schwefel = 20,34 p C.

b) 0,684 Grm. Subst. gaben 1,002 schwefelsauren Baryt = 0,137 Grm. Schwefel = 20,029 p. C.

c) 0,695 Grm. Subst. gaben 1,015 schwefelsauren Baryt = 0,139 Schwefel = 20,000 p. C.

Mittel = 20,123 p. C. Schwefel.

4) *Wasserstoffbestimmung.*

0,932 Grm. Substanz gaben 0,3585 Grm. Wasser = 38,465 p. C. Wasser = 4,274 p. C. Wasserstoff.

Hieraus berechnet sich die Formel:

$$\widehat{Co_2O_3 + 3NH_3} + 3SO_2 + HO.$$

Diese verlangt in 100 Theilen:

	Gefunden.	Aequiv.	Berechnet.
Co	24,103	2	24,67
S	20,123	3	20,096
N	17,363	3	17,37
H	4,274	10	4,184
O	34,137	10	33,49
	100,000		100,000

Die Entstehung dieser Verbindung erklärt sich nach folgender Gleichung:

$$Co_2Cl_3 + 5NH_3 + NH_3 + 3HO + 3(NH_4O + 2SO_2) =$$
$$(Co_2O_3 + 3NH_3 + 3SO_2 + HO) + 3(NH_3HCl) + 3(NH_3.HO + SO_2).$$

Schwefligsaures Pentaminbikobaltsesquioxyd.
$(2Co_2O_3 + 5NH_3 + 6SO_2 + 9HO.)$

Leitet man durch eine verdünnte Auflösung von Pentaminkobaltsesquichlorid in Ammoniak einen Strom von schwefliger Säure, so färbt sich die anfangs rothe Lösung gelb, wobei zuweilen ein gelber krystallinischer Niederschlag von schwefligsaurem Triaminkobaltsesquioxyd abgeschieden wird; bei längerem Durchleiten von schwefliger Säure wird die Flüssigkeit braunroth und scheidet einen braunen, schweren, körnig-amorphen Niederschlag, schwefligsaures Pentaminbikobaltsesquioxyd ab. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man schwefligsaures Triaminkobaltsesquioxyd, fein gepulvert, in Wasser suspendirt, durch welches man längere Zeit schweflige Säure leitet; doch bleibt hierbei sehr oft ein geringer Antheil von Triaminkobaltsesquioxyd bei der Verbindung.

Setzt man zu der braunen, stark nach schwefliger Säure riechenden Flüssigkeit, aus welcher sich das schwefligsaure Pentaminbikobaltsesquioxyd abscheidet bis zur Neutralität Ammoniak, so scheidet sich schwefligsaures Triaminkobaltsesquioxyd oft in schön ausgebildeten Krystallen ab. Das schwefligsaure Pentaminbikobaltsesquioxyd verhält sich gegen Reagentien folgendermaassen:

In kaltem Wasser ist es unlöslich, beim Kochen mit Wasser wird es langsam zersetzt; in der erhaltenen Lösung ist Schwefelsäure nachzuweisen.

Chlorwasserstoff in der Kälte langsame Zersetzung, beim Kochen Zersetzung unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Verdünnte Schwefelsäure, wie Chlorwasserstoff.

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Verbindung sofort unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Concentrirte Salpetersäure entwickelt mit ihr salpetrige Säure.

Kalilauge löst die Verbindung in der Kälte anfangs zu einer braunen Flüssigkeit, aus der sich unter Ammoniakentwickelung bald ein brauner Niederschlag abscheidet; kochende Kalilauge scheidet unter Ammoniakentwickelung Kobaltoxyd ab.

Ammoniak giebt beim Kochen eine gelbe Lösung, wahrscheinlich $Co_2\overset{\frown}{O_3 + 5NH_3} + 3SO_2$ und einen gelben krysallinischen Niederschlag $Co_2\overset{\frown}{O_3 + 3NH_3} + 3SO_2$.

Beim Erhitzen in einer Glasröhre erhält man: Wasser, Ammoniak, schwefelsaures und schwefligsaures Ammoniak und als Rückstand Kobaltoxyd und schwefelsaures Kobaltoxydul.

Quantitative Analyse.

1) *Ammoniakbestimmung.*

a) 1,921 Grm. Substanz sättigten 17,4 titrirte Schwefelsäure ($40SO_3 : 1000HO$) = 0,3128 Grm. = 16,283 p. C. Ammoniak.

b) 1,257 Grm. Subst. sättigten 12,5 titrirte Säure = 0,2128 Ammoniak = 16,841 p. C.

c) 0,922 Grm. Subst. sättigten 9,25 titrirte Säure = 0,1572 Grm. Ammoniak = 16,940 p. C.

Mittel = 16,688 Ammoniak = 13,743 p. C. Stickstoff.

2) *Schwefelbestimmung.*

a) 1,183 Grm. Subst. gaben 1,580 Grm. schwefelsauren Baryt = 18,301 p. C. Schwefel.

b) 0,527 Grm. Subst. gaben 0,715 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,098 Grm. Schwefel = 18,569 p. C.

Mittel = 18,448 p. C. Schwefel.

3) *Kobaltbestimmung.*

a) 0,542 Grm. Subst. gaben 0,320 schwefelsaures Kobaltoxydul = 0,122 Kobalt = 22,501 p. C.

b) 0,302 Grm. Subst. gaben 0,175 schwefelsaures Kobaltoxydul = 0,0666 Kobalt = 22,092 p. C.

Mittel = 22,296 p. C. Kobalt.

4) Wasserstoffbestimmung.

0,411 Grm. Subst. gaben 0,169 Grm. Wasser = 0,0188 Grm. Wasserstoff = 4,576 p. C. Wasserstoff.

Hieraus berechnet sich die Formel:

$$2Co_2O_3 + 5NH_3 + 6SO_2 + 9HO.$$

Diese verlangt in 100 Th.:

	Gefunden.	Aequivalent.		Berechnet.
Co	22,296	4	118,0	22,51
N	13,743	5	70,0	13,36
S	18,448	6	96,0	18,32
H	4,576	24	24,0	4,59
O	40,937	27	216,0	41,22
	100,000		524	100,00

Schwefligsaures Biaminkobaltsesquioxyd.

$$Co_2O_3 + 2NH_3 + 3SO_2 + 5HO.$$

Ich erhielt diese Verbindung als ich eine Lösung von Pentaminkobaltsesquichlorid in Wasser, dem sehr wenig Ammoniak zugesetzt worden war, mit saurem schwefligsauren Ammoniak bis zum deutlichen Geruch nach schwefliger Säüre versetzte uud die dunkelbraune Lösung im verschlossenen Gefäss längere Zeit stehen liess. Es bildeten sich in der Flüssigkeit braune, ziemlich deutlich ausgebildete Oktaëder, die in Wasser fast unlöslich waren; beim Aufbewahren in trockner Luft sich mit einem gelben Pulver überzogen und folgendes Verhalten gegen Reagentien zeigten:

Verdünnte Schwefelsäure: beim Kochen Entwickelung von schwefliger Säure, in der Kälte sehr langsame Zersetzung.

Chlorwasserstoff: wie verdünnte Schwefelsäure.

Concentrirte Schwefelsäure: in der Kälte sofortige Zersetzung unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Kalilauge: in der Kälte ohne Ammoniakentwickelung eine gelbe Lösung unter Abscheidung eines braunen Niederschlags; beim Kochen Abscheidung eines schwarzbraunen Niederschlags und starke Ammoniakentwickelung.

Ammoniak: beim Kochen eine gelbe Lösung, während ein gelber Niederschlag zurückbleibt, der sich aber in vielen Ammoniak fast ohne Rückstand löst.

Beim Erhitzen in der Glasröhre entwickelt sich Wasser, Ammoniak, schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Kobaltoxydul bleibt zurück.

Quantitative Analyse.

1) *Ammoniakbestimmung.*

1,035 Grm. Subst. sättigten 8 C. C. titrirte Schwefelsäure ($40SO_3 : 1000HO$) = 0,136 Ammoniak = 13,141 p. C. Ammoniak = 10,822 p. C. Stickstoff und 2,319 p. C. Wasserstoff.

2) *Schwefelbestimmung.*

0,83 Grm. Substanz gaben 1,171 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1605 Grm. Schwefel = 19,337 p. C.

3) *Kobaltbestimmung.*

0,785 Grm. Subst. gaben 0,48 schwefelsaures Kobaltoxydul = 0,182 Grm. Kobalt = 23,185 p. C.

4) *Wasserstoffbestimmung.*

1,025 Grm. Substanz gaben 0,399 Grm. Wasser = 38,926 p. C. = 4,325 p. C. Wasserstoff.

Hieraus berechnet sich die Formel:

$$\widehat{Co_2O_3 + 2NH_3} + 3SO_2 + 5HO.$$

Diese verlangt in 100 Theilen:

	Gefunden.	Aequivalent.		Berechnet.
Co	23,185	2	59	11,87
N	10,822	2	28	10,855
S	19,337	3	48	18,600
H	4,325	11	11	4,264
O	42,331	14	112	43,411
	100,000		258	100,000

Unterschwefelsaures Tetraminkobaltsesquioxyd.

$$\widehat{Co_2O_3 + 4NH_3} + 2S_2O_5.$$

Leitet man zu einer Lösung von Pentaminkobaltsesquichlorid in vielem Ammoniak nur so viel schweflige Säure, dass in der Flüssigkeit noch ein grosser Ueberschuss von freiem Ammoniak bleibt, so erhält man eine dunkelgelb gefärbte Flüssigkeit. Setzt man diese in einer lose

verschlossenen Flasche der allmählichen Einwirkung der Luft aus, so erhält man nach einiger Zeit braungelb gefärbte oder auch gelbe Krystalle, je nach der Concentration und Temperatur der Flüssigkeiten und der Stärke der Lufteinwirkung. Setzt man aber die concentrirte gelbe Flüssigkeit sofort nach dem Einleiten von schwefliger Säure in flachen Gefässen der starken Einwirkung der Luft aus oder bringt man sie durch mehrmaliges Uebergiessen aus einem Gefäss in das andere vielfach mit der Luft in Berührung, so trübt sie sich schnell unter Abscheidung eines gelben unter dem Mikroskope undeutlich krystallinischen Krystallbreies. Die auf diese Art erhaltenen krystallinischen Produkte sind von sehr wechselnder Zusammensetzung, sie enthalten alle ein Oxyd des Schwefels, Ammoniak, Kobaltoxyd und auch Chlor in wechselnden Mengen.

Ich erhielt z. B. in verschiedenen auf diese Weise erhaltenen Produkten auf 100 Theile berechnet:

Kobalt	25,53	gelber Krystallbrei.
„	22,762	
„	19,19	braune Krystallschuppen.
„	21,713	

Es scheinen daher die auf diese Weise erhaltenen Körper Gemenge verschiedener Verbindungen zu sein. Ich versuchte dieselben zu trennen, allein dies war mit grossen Schwierigkeiten verbunden, denn alle auf diese Weise erhaltenen Produkte der Einwirkung von schwefliger Säure auf Pentaminkobaltsesquichlorid sind ungemein leicht zersetzbar. Sie können aus ihren Auflösungen in Wasser oder Ammoniak weder durch Verdunsten an der Luft, noch im Vacuo ohne Zersetzung wieder abgeschieden oder getrennt werden, man bekommt hierbei stets einen braunen Niederschlag, der Kobalt, Schwefelsäure, Chlor und Ammoniak enthält und in der braunen Auflösung hat man eine schwefelsaure Verbindung von Kobaltsesquioxydammoniak. Eine ähnliche Zersetzung erleiden diese Verbindungen, wenn man sie vollkommen getrocknet der Luft aussetzt, sie färben sich braun und sind dann nur noch theilweise in Wasser löslich. Löst man jedoch die chlorhaltigen Produkte in einem Gemisch von Ammoniak und verdünntem

Alkohol in der Wärme auf, so erhält man beim Abkühlen der filtrirten Lösung in verschlossenen Gefässen ein Salz von constanter Zusammensetzung. Setzt man zu der Lösung, aus der sich diese Verbindung abgeschieden hat noch etwas Alkohol in kleinen Portionen zu, so erhält man noch eine geringe Menge derselben Verbindung. Die erhaltenen Krystalle werden erst mit kaltem verdünnten hierauf mit starkem Alkohol gewaschen und zwischen Papier, zuletzt im Vacuo schnell getrocknet. Die so erhaltene Verbindung ist von constanter Zusammensetzung sie bildet ein Krystallgemenge, sehr leichter, feiner Lamellen von gelber Farbe und Seidenglanz, unter denen jedoch selbst unter dem Mikroskop keine deutlich ausgebildeten Krystalle wahrzunehmen sind. Im Wasser und verdünntem Alkohol sind die Krystalle mit gelber Farbe löslich, kochendes Wasser zersetzt sie, ebenso auch die Einwirkung der Luft auf die Lösung, so wie auf die trocknen Krystalle.

Gegen Reagentien verhält sich die Verbindung folgendermaassen:

Verdünnte Schwefelsäure: Zersetzung ohne Entwickelung von schwefliger Säure.

Concentrirte Schwefelsäure: Zersetzung unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Chlorbaryum giebt weder in der wässrigen noch in der mit Chlorwasserstoff angesäuerten Lösung einen Niederschlag, kocht man jedoch die Lösung mit Salpetersäure so fällt schwefelsaurer Baryt.

Kalilauge giebt in der Kälte anfangs keine Fällung, beim längeren Stehen, so wie beim Erhitzen fällt braunes Kobaltoxyd unter Ammoniakentwickelung.

Beim Erhitzen in einer Glasröhre entwickelt sich Ammoniak und schwefelsaures Ammoniak, Kobaltoxyd und schwefelsaures Kobaltoxydul bleiben zurück.

Quantitative Analyse.

1) *Ammoniakbestimmung.*

a) 0,404 Grm. Subst. sättigten 5,5 C. C. titrirte Säure = 0,0935 Grm. Ammoniak = 23,143 p. C.

b) 0,430 Grm. Substanz sättigten 5,8 C. C. Säure = 0,0986 Grm. Ammoniak = 22,930 p. C.

c) 0,864 Grm. Subst. sättigten 11,5 C. C. Säure = 0,1955 Ammoniak = 22,627 p. C.

Mittel = 22,900 p. C. Ammoniak.

2) *Schwefelbestimmung.*

a) 0,438 Grm. Subst. gaben 0,612 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0918 Grm. Schwefel = 21,152 p. C.

b) 0,322 Grm. Subst. gaben 0,480 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0702 Grm. Schwefel = 21,801 p. C.

Mittel = 21,476 p. C. Schwefel.

3) *Kobaltbestimmung.*

a) 0,302 Grm. Subst. gaben 0,159 schwefelsaures Kobaltoxydul = 0,0601 Grm. Kobalt = 19,900 p. C.

b) 0,324 Grm. Subst. gaben 0,173 schwefelsaures Kobaltoxydul = 0,0658 Grm. Kobalt = 20,308 p. C.

c) 0,925 Grm. Subst. gaben 0,482 schwefelsaures Kobaltoxydul = 0,183 Grm. Kobalt = 19,783 p. C.

Hieraus berechnet sich die Formel:

$$Co_2O_3 + 4NH_3 + 2S_2O_5.$$

Diese verlangt in 100 Theilen:

	Gefunden.	Aequivalente.		Berechnet.
Kobalt	19,783	2	59	20,00
Schwefel	21,476	4	64	21,69
Ammoniak	22,900	4	68	23,06
Sauerstoff	35,841	13	104	35,25
	100,000		295	100,00

Um sich die Bildung der Unterschwefelsäure zu erklären, sind zwei Wege denkbar; es oxydirt sich entweder die schweflige Säure bei der Zersetzung des Kobaltsesquichlorids unter Bildung von Kobaltoxydulsalz nach folgender Formel:

$$Co_2Cl_3 + 3HO + 2SO_2 = 2CoO.S_2O_5 + 3HCl,$$

und das entstandene Kobaltoxydul oxydirt sich dann beim Aussetzen an die Luft auf Kosten des Sauerstoffs der Luft; oder es bildet sich erst eine schwefligsaure Kobaltsesquioxydverbindung, welche dann beim Aussetzen an die Luft in die unterschwefelsaure Verbindung übergeht.

Basisch-salpetersaures Pentaminkobaltsesquioxyd.
$2(Co_2O_3 + 5NH_3) + 5NO_5$.

Vermischt man eine Lösung von salpetersaurem Kobaltoxyd in Ammoniak, welche so lange der Luft ausgesetzt war, bis sie eine dunkelolivenbraune Farbe angenommen hat, so dass also in ihr das Fremy'sche Oxykobaltiak enthalten ist, mit einer Lösung von salpetersaurem Ammoniak, so geht die braune Farbe der Flüssigkeit bald in eine intensiv gelbe über und es scheidet sich ein gelber krystallinischer, sehr lockerer Niederschlag ab. Dieser ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, in kochendem Wasser zersetzt er sich langsam; kalte concentrirte Salpetersäure löst ihn, concentrirte Schwefelsäure giebt beim starken Erwärmen salpetrige Säure, während sich die Flüssigkeit intensiv purpurroth färbt, Kali entwickelt Ammoniak und fällt braunes Oxyd. Beim Erhitzen auf Platinblech oder in einer Glasröhre schmilzt die Verbindung und zersetzt sich unter lebhafter Verpuffung.

1) *Ammoniakbestimmung.*

a) 0,337 Subst. gaben 1,152 Grm. Platinsalmiak = 0,0929 Grm. Ammoniak = 27,596 p. C.

b) 1,035 Subst. gaben 0,890 Grm. Salmiak = 0,285 Grm. Ammoniak = 27,73 p. C.

c) 1,12 Grm. Subst. gaben 0,979 Grm. Salmiak = 0,311 Grm. Ammoniak = 27,767 p. C.

d) 0,976 Grm. Subst. gaben 0,860 Grm. Salmiak = 0,273 Grm. Ammoniak = 27,971 p. C.

Mittel = 27,766 p. C. Ammoniak = 22,869 p. C. Stickstoff und 4,897 p. C. Wasserstoff.

2) *Stickstoffbestimmung.*

0,413 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegten Kupferdrehspähnen im Kohlensäurestrom 120 C. C. Stickstoff bei 27″ 11,5‴ = 756,12 Millim. Barometerstand und 9^0 C. Temperatur. Auf Normaldruck und Temperatur berechnet sind diese

120 C. C = 114,1 C. C. = 0,14273 N = 34,559 p. C. Stickstoff.

34,559 Stickstoff.
— 22,869 „ pro Ammoniak.
11,690 Stickstoff pro Salpetersäure.

3) *Kobaltbestimmung.*

a) 0,614 Grm. Subst. gaben 0,318 Grm. schwefelsaures Kobaltoxydul = 0,1202 Grm. Kobalt = 19,56 p. C.

b) 0,950 Grm. Subst. gaben 0,482 Grm. schwefelsaures Kobaltoxydul = 0,1848 Grm. Kobalt = 19,452 p. C.

Mittel = 19,502 p. C. Kobalt.

Hieraus berechnet sich die Formel:

$$2(Co_2O_3 + 5NH_3) + 5NO_5.$$

Diese verlangt in 100 Theilen:

	Gefunden.	Aequivalent.		Berechnet.
Kobalt	19,50	4	118	19,472
Stickstoff	11,690	5	70	11,551
Ammoniak	26,766	10	170	28,053
Sauerstoff	40,984	31	248	40,924
	110,000		606	100,000

Die Entstehung und Zusammensetzung dieser Verbindung scheint mir eine Bestätigung zu geben für die, in neuester Zeit angezweifelten, Angaben Fremy's über die Zusammensetzung seiner Oxykobaltiake.

Es erklärt sich bei Annahme der Fremy'schen Formeln für die Oxykobaltiake die Entstehung der vorliegenden Verbindung nach folgender Gleichung:

$$3(Co_2O_4 + 5NH_3 + 2NO_5) + NO_3 = 2(Co_2O_3 + 5NH_3) + 5NO_5.$$

XXXIV.
Ueber die Sulphosalicylsäure.

In derselben Absicht, in welcher Limpricht und v. Uslar die Sulphobenzoësäure zum Gegenstand ihrer Untersuchungen machten (s. dies. Journ. LXXI, 422), hat O. Mendius die Sulphosalicylsäure untersucht (Ann. der Chem. u. Pharm. CIII, 39) und bei dieser verhiessen die Resultate der Versuche ein besonderes Interesse, sofern

sie die Streitfrage über die Basicität der Salicylsäure lösen würden. Bekanntlich sprechen jetzt eben so viel Thatsachen für ihre Monobasicität, als für ihre Bibasicität.

Die zu den Versuchen erforderliche Salicylsäure wurde nach Cahours' Verfahren (s. dies. Journ. XXIX, 197) gewonnen. Die einmal umkrystallisirte Säure wurde in einem geräumigen durch Wasser abgekühlten Kolben den Dämpfen von wasserfreier Schwefelsäure ausgesetzt, so lange noch die Einwirkung schnell fortschritt, dann die Masse mit Wasser verdünnt und von der unangegriffenen Salicylsäure abfiltrirt. Das Filtrat sättigt man mit kohlensaurem Baryt, trennte die Lösung vom Niederschlag und brachte sie zur Krystallisation. Sie lieferte zu drei Malen nach einander Barytsalze von verschiedenem Ansehen, aber gleicher Zusammensetzung. Dieselben verlieren ihr Wasser erst jenseits 150° und enthalten in 100 Th.:

									Wasserfrei.	
							Berechn.		Gef.	Ber.
								C	23,85	23,80
$\dot{H}$	11,5	12,92	11,72	13,14	11,7	13,1	13,26	H	1,55	1,13
Ba	33,8	33,8	33,4	33,8	33,57	33,65	33,66	Ba	38,82	38,8
								S	9,4	9,1

Demnach entspricht die sulphosalicylsaure Baryterde der Formel $C_{14}H_4Ba_2S_2O_{12} + 6\dot{H}$, welche die oben angegebenen Mengen Wasser und Baryum erfordert. Durch Auflösen in Barytwasser konnte aus diesem Barytsalz kein anderes mit mehr als 2 At. Ba gewonnen werden und somit scheint die Sulphosalicylsäure zweibasig zu sein. Das erwähnte Barytsalz ist weniger in kaltem, leicht in heissem Wasser, gar nicht in Alkohol und Aether löslich und giebt in hoher Temperatur Phenylhydrat.

Die *Sulphosalicylsäure* stellt man entweder aus dem Barytsalz mittelst Schwefelsäure oder aus dem Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff dar; im letztern Fall erhält man sie freier von gewissen färbenden Stoffen. Sie lässt sich unzersetzt über freiem Feuer abdampfen, krystallisirt aber nur gut bei langsamem Verdampfen über Schwefelsäure. Die langen seideglänzenden Nadeln lösen sich in jedem Verhältniss in Wasser, Alkohol und Aether,

sind sehr hygroskopisch, schmelzen bei etwa 120° und zersetzen sich in stärkerer Hitze unter Bräunung und Bildung von Phenylhydrat und Salicylsäure. Die Säure ist sehr beständig und wird weder durch Salzsäure, noch durch Salpetersäure zerlegt, aber durch Königswasser. Ihre Salze erhält man direct durch Sättigung oder durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes; ihre Zusammensetzung ist nicht für sich, sondern in ihren Salzen ermittelt.

Das *Natronsalz* bildet wasserhelle schiefe sechsseitige Prismen, die bei 200° ihr Wasser erst vollständig abgeben; leicht in Wasser, nicht in Alkohol und Aether sich lösen und aus $C_{14}H_4Na_2S_2O_{12}+6\dot{H}$ bestehen, in 100 Th.:

	Wasserhaltig.			Berechn.	Wasserfrei.	Berechn.
$\dot{H}_6$	15,99	17,05	16,09	17,09		
Na_2	14,59			14,56	17,59	17,56
C_{14}					32,13	32,06
H_4					1,93	1,53
S_2					12,6	12,21

Das *Kalisalz* ist luftbeständig, äusserst leicht in Wasser, schwerer in Weingeist löslich und aus letzterem krystallisirt zu erhalten. Es besteht aus $C_{14}H_4K_2S_2O_{12}+4\dot{H}$.

Das *Silbersalz* ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, nicht in Alkohol löslich. Es bildet kleine Kugeln, die krystallinische Aggregate sind, schmilzt beim Erhitzen und bläht sich stark auf. Seine Zusammensetzung ist $C_{14}H_4Ag_2S_2O_{12}+2\dot{H}$.

Das *Bleisalz* krystallisirt undeutlich warzenförmig, löst sich wenig in kaltem Wasser, nicht in Alkohol, schmilzt, bläht sich auf, lässt sich anzünden und glimmt fort.

Ein *Kupfersalz* von der Formel $C_{14}H_4Cu_2S_2O_{12}$ (bei 180° getrocknet) erhält man durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes in blumenkohlartigen Gestalten. Es ist sehr leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich und luftbeständig. — Ein anderes Salz von der Formel $C_{14}H_4Cu_2S_2O_{12}+\dot{C}u_2+4\dot{H}$ scheidet sich als grünes krystallinisches Pulver aus, wenn die Lösung von frisch gefälltem Kupferoxyd in Salicylsäure eingedampft wird.

Das *Kalksalz*, $C_{14}H_4Ca_2S_2O_{12}+2\dot{H}$, scheidet sich in kleinen seideglänzenden Nadeln aus, die in Wasser, aber nicht in Alkohol und Aether sich lösen.

Das *Magnesiasalz*, $C_{14}H_4Mg_2S_2O_{12}+6\dot{H}$, krystallisirt in langen rectangulären Prismen, die an der Luft undurchsichtig werden, leicht in Wasser, nicht in Alkohol sich lösen und durch phosphorsaures Natron allein sogleich, bei Anwesenheit von Ammoniak und Salmiak erst im Kochen gefällt werden.

Das *Zinksalz* gleicht dem Magnesiasalz und verglimmt angezündet mit hellem Licht. Es enthält 6 At. Wasser und 2 At. Zink.

Ein reines Ammoniaksalz krystallisirt zu erhalten gelang nicht, die Lösung bräunt sich schnell beim Verdampfen und reagirt sauer.

Ausser den bisher angeführten neutralen Salzen hat der Verf. noch eine Anzahl saurer, ferner einige Doppelsalze und den Aether der Säure dargestellt.

Das *saure Barytsalz* krystallisirt in schiefen glasglänzenden luftbeständigen Prismen, $C_{14}H_5BaS_2O_{12}+4\dot{H}$, die leicht in Wasser, nicht in Alkohol und Aether sich lösen.

Das *saure Natronsalz* bildet leichte rhombische Blättchen, $C_{14}H_5NaS_2O_{12}+4\dot{H}$, ist luftbeständig, leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich.

Das *saure Kalisalz* schiesst in grossen kugelförmigen Gruppen feiner Nadeln an $C_{14}H_5KS_2O_{12}+4\dot{H}$, die feucht an der Luft sich röthen, leicht in Wasser sich lösen, in Weingeist unlöslich sind.

Ein anderes saures Kalisalz, welches aus einer mit wenig freier Säure vermischten Lösung des neutralen Salzes in seideglänzenden Nadeln sich ausschied, hatte die Formel $C_{28}H_9K_3S_4O_{24}+2\dot{H}$. Diese Formel konnte man als ein saures Salz der dreibasigen Säure $C_{14}H_3K_3S_2O_{12}+C_{14}H_6S_2O_{12}+2\dot{H}$ betrachten. Indessen durch Lösen der trocknen Säure in heisser concentrirter Kalilauge gelang die Darstellung eines neutralen dreibasigen Kalisalzes

nicht und darum wird die erste Formel wohl zu zerlegen sein in $C_{14}H_4K_2S_2O_{12} + C_{14}H_5KS_2O_{12} + 2\dot{H}$.

Das *sulphosalicylsaure Kali-Natron*, $C_{14}H_4KNaS_2O_{12} + 8\dot{H}$, erhalten durch Neutralisiren des sauren Kalisalzes mit kohlensaurem Natron, krystallisirt in seideglänzenden Prismen, die unlöslich in Weingeist und Aether sind.

Die Doppelsalze von Kupferoxyd-Kali und Bleioxyd-Kali sind unkrystallinisch, die von Ammoniak gelang es so wenig darzustellen wie das blosse Ammoniaksalz.

Sowohl die freie Sulphosalicylsäure als ihre Salze besitzen die Eigenschaft, Eisenoxydsalze intensiv violett, mehr als die Salicylsäure ins Rothe stechend, zu färben.

Obwohl die bisher angeführten Salze keine andere Deutung zuliessen, als dass die Sulphosalicylsäure zweibasig sei, so hat der Verf. doch auch die *Aethyloxydverbindung* derselben dargestellt, weil diese den sichersten Aufschluss über die Basicität geben musste. Dies gelang nur durch Zersetzung des Silbersalzes mit Jodäthyl in zugeschmolzener Glasröhre. Beim Verdunsten des mit Aether ausgezogenen Einwirkungsprodukts blieb eine klebrige Masse zurück, die aus wenig warmem Weingeist in seideglänzenden Krystallen sich ausschied. Diese schmelzen bei 56°, liessen sich zwischen den Fingern kneten, lösten sich nicht in Wasser, aber leicht in Aether und Alkohol, reagirten völlig neutral und bestanden aus $C_{14}H_4(C_4H_5)_2S_2O_{12}$, waren also die neutrale Aethyloxydverbindung der zweibasigen Sulphosalicylsäure.

Aus dem Aether liess sich kein analysirbares Amid darstellen und eben so wenig gelang es, die Säure durch Behandlung mit Schwefelsäure in eine Disulphosäure überzuführen.

Die Ansicht, welche der Verf. aus seinen Untersuchungen über die rationelle Zusammensetzung der sogenannten gepaarten Verbindungen, zu denen man namentlich die Sulphosäuren organischer Stoffe zu rechnen hat, sich gebildet, stimmt nicht mit der bis jetzt allgemein üblichen überein. Er meint nicht, dass der Rest, welcher nach dem Austritt von Wasser von der Formel der sich

vereinenden Körper übrig bleibt, die wirkliche Zusammensetzung desselben repräsentire, sondern nennt nur diejenige eine gepaarte Verbindung, in welcher die Radikale der sich verbindenden Stoffe zu einem neuen zusammengesetzten Radikal zusammentreten, und zwar findet dies solchergestalt statt, dass das Radikal des einen Körpers einen Theil Wasserstoff im Radikal des andern Körpers substituirt. Dabei tritt sehr häufig die eigenthümliche Erscheinung auf, dass das Radikal einer zweibasigen Säure nur 1 At. Wasser ersetzt, z. B. bei Bildung der Sulphoessigsäure und Benzinschwefelsäure

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 + (S_2O_4)O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_2(S_2O_4)O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

$$C_6H_6 + (S_2O_4)O_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_5(S_2O_4)\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Nach dieser Ansicht sind viele der bisher zu den gepaarten gerechneten Verbindungen aus dieser Classe zu streichen, wie namentlich die sogenannten Aethersäuren und es sind diese nur als saure Salze einer zweibasigen Säure zu betrachten, so wie die neutralen zusammengesetzten Aether neutrale Salze sind. Nach dem Verf. bleiben dann als wirklich gepaarte unter den jetzt bekannten Verbindungen nur noch übrig:

1) die Nitro-, Chlor-, Brom- und Amidsäuren,

2) die organischen Doppelsäuren (nur wenige bekannt),

3) die aus einer organischen Säure mit Schwefelsäure entstandenen Produkte,

4) die aus Kohlenwasserstoffen und Alkoholen vermittelst wasserfreier Schwefelsäure gebildeten Substanzen (z. B. Isäthionsäure.)

Wenn nun das von Gerhardt und Piria für die Classe der gepaarten Verbindungen aufgestellte Gesetz, dass die Basicität derselben gleich sei der Summe der Basicitäten ihrer Constituenten, minus der Anzahl der letztern weniger 1, auf die Sulphosalicylsäure angewendet wird, so ergiebt sich aus der Bibasicität dieser Säure, dass die Salicylsäure einbasig sein müsse. Da aber andererseits eine Menge Thatsachen für die Bibasicität der Salicylsäure sprechen, die ebenfalls hinreichende Beweiskraft bean-

spruchen, so meint der Verf. bleibe nichts anderes übrig, als zwei Salicylsäuren von verschiedener Constitution anzunehmen, die eine einbasig $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, die andere zweibasig $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$, dass die eine, unter bis jetzt völlig unbekannten Umständen eine Umstellung in der Gruppirung der Atome erleidend, in die andere übergehe, dass aber beide wesentlich verschieden von einander seien und nicht etwa, wie Gerhardt annimmt, ein Körper mit zwei verschiedenen rationellen Formeln.

Dass das Gesetz über die Basicität der gepaarten Verbindungen eine allgemeine Gültigkeit habe, wenn man Paarung in seinem oben angeführten Sinne verstehe, sucht der Verf. an einer Reihe Beispiele der Sulphosäuren darzuthun. Die Nothwendigkeit dieser Gesetzmässigkeit lässt sich nach seiner Ansicht aus dem Entstehungsvorgang im Voraus erschliessen, wenn man erwägt, dass ein zweibasiges Säureradikal, äquivalent 2 Atomen Wasserstoff, für nur 1 Aeq. H in das organische Radikal zur Paarung eintritt; das 1 Aeq. H scheidet nicht aus der Verbindung aus, sondern nimmt nur eine andere Stellung nämlich die des basischen Wasserstoffs an, z. B.

$$\underbrace{C_{12}H_6}_{\text{Benzin.}} + S_2O_4O_2 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5S_2O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2.}_{\text{Benzinschwefelsäure.}}$$

Diese Anschauungsweise lässt sich auch auf viele in der Natur vorkommende organische Verbindungen anwenden, indem man sie als mit dem Radical Carbonyl C_2O_2 der zweibasigen Kohlensäure $C_2O_2\}O_2$ gepaart betrachtet. Zwar hat man für diese Betrachtungsweise keine Beweise durch synthetische Experimente, aber desto zahlreichere Thatsachen bieten sich in Zerlegungen organischer Substanzen dar, bei denen das Carbonyl in Gestalt von Kohlensäure austritt. So zerfällt die Oxalsäure, $C_4H_2O_8$, in C_2O_4 und Ameisensäure ($C_2H_2O_4$), die Mekonsäure ($C_{14}H_4O_{14}$ dreibasisch) in C_2O_4 und Comensäure ($C_{12}H_4O_{10}$ dreibas.) u. a. m. Und was jene Anschauungsart über derartige Zerlegungen stützt, ist die Sättigungscapacität des neuen

Produkts nach Austritt von C_2O_4; in den Fällen z. B., in denen für das ausscheidende Carbonyl ein anderes zweibasiges Säureradikal eintritt, bleibt die Basicität dieselbe wie vorher und man kann in der Formel geradezu an die Stelle von C_2O_2 das Radikal des sich paarenden Stoffs, bei der Schwefelsäure z. B. S_2O_4 schreiben. So wird aus der Sulphomethylsäure durch concentrirte Schwefelsäure Disulphometholsäure, indem Kohlensäure austritt:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_2S_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + S_2O_4, O_2 = C_2O_4 \text{ und } C_2H_2\left.\begin{matrix}(S_2O_4)_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

Der Verf. hat den Versuch gemacht, in einer Tabelle eine Anzahl Carbonylsäuren mit der seiner Ansicht zufolge ihnen zukommenden rationellen Formel zusammenzustellen mit den ihnen entsprechenden und aus ihnen entstehenden Sulphosäuren; eben so eine Anzahl Sulphosäuren der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n} und der homologen Alkohole $C_nH_{2n+2}O_2$.

XXXV.
Ueber den Zusammenhang der Aldehyde mit den zweiatomigen Alkoholen.

Von

A. Engelhardt.

(Bullet. de St. Pétersbourg No. 364.)

Löwig und Weidmann*) haben, wie bekannt, schon in den Jahren 1839 und 1840 die Einwirkung des Chloräthylen ($C_4H_4Cl_2$) auf Schwefelkalium und Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium untersucht und dabei erhalten:

$C_4H_4S_2$ Schwefeläthylen.

$C_4H_6S_4$ Schwefelwasserstoff-Schwefeläthylen.

E. Meyer**) und H. Buff***) erhielten 1855, unabhängig von einander, bei der Einwirkung des Chloräthylen auf Schwefelcyankalium:

C_4H_4 $2C_2NS_2$ Schwefelcyanäthylen.

*) Poggend. Annal. (1839) 46. 84. — (1840) 49. 123.
**) Dies. Journ. 65. 257.
***) Dies. Journ. 67. 314.

Unlängst hat Wurtz*) bei der Einwirkung von Jod-Aethylen auf essigsaures Silber erhalten:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_4 \text{ zweifach essigsaures Glykol}$$

und aus diesem bei der Einwirkung von Aetzkali erhielt er:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 \text{ Glykol.}$$

Die Erklärung der chemischen Bedeutung, so wie die Beziehung obenerwähnter Verbindungen zu einander, gehört ohne Zweifel Wurtz**) an, welcher zeigte, dass im Allgemeinen die Verbindungen: $C_nH_nCl_2$, Chlorverbindungen der zweiatomigen Gruppe C_nH_n seien, (welche 2 Atome Wasserstoff ersetzen), dass sie sich ferner auf die von ihm entdeckten zweiatomigen Alkohole $C_nH_{n+2}O_4$ beziehen, wie die Chlorverbindungen des Aethyl C_4H_5Cl, zum Alkohol $C_4H_6O_2$.

Im Allgemeinen sind die Beziehungen der einatomigen, zweiatomigen und dreiatomigen Alkohole und die von diesen abgeleiteten Körper (d. h. die Chlor-, Schwefel-, Stickstoff- und diesen ähnliche Verbindungen dieser Alkohole) unter einander dieselben, wie die Beziehungen der einbasischen, zweibasischen und dreibasischen Säuren unter einander.

Aehnlich dem, wie den zweibasischen Säuren die Anhydride entsprechen, welche sich zu jenen folgendermassen beziehen:

$$H_2O_2 \qquad \left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

$$S_2O_4,\ O_2 \qquad \left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4,$$

*) Dies. Journ. 69. 111. u. 70. 303.

**) Löwig und Weidmann betrachteten die von ihnen erhaltenen Verbindungen wie: C_2H_2S und $C_2H_2S + HS$ und das Chloräthylen wie: C_2H_2Cl. Meyer betrachtete die von ihm dargestellte Verbindung wie: $C_4H_3C_2NS_2 + HC_2NS_2$. — Obgleich Buff auf die zweibasische Natur des Aethylen hinweist, ohne aber den entsprechenden zweiatomigen Alkohol zu entdecken, so konnten die Beziehungen dieser Verbindungen nicht so vollständig und klar durchgeführt werden, wie es von Wurtz dargethan wurde, der dabei auf eine ue Reihe dreiatomiger Alkohole hingewiesen hat.

so müssen die zweiatomigen Alkohole entsprechende Anhydride haben, welche, wie es mir scheint, uns jetzt bekannte Aldehyde*) sind.

Das gewöhnliche Aldehyd ist wirklich $(C_4H_4)\ O_2$ (der Typus H_2O_2) und verhält sich zum Glykol $C_4H_6O_4$ (Typus H_4O_4), wie das Anhydrid der Bernsteinsäure sich zur Bernsteinsäure selbst verhält, wie das wasserfreie Oxyd zum Oxydhydrat**); wenn eine solche Beziehung wirklich existirt, so müsste man aus den Aldehyden die Chlorverbindungen $C_nH_nCl_2$ z. B. durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor erhalten.

Zur ersten Untersuchung wählte ich Benzoë-Aldehyd, aus welchem schon früher Cahours***), durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor, die Verbindung $C_{14}H_6Cl_2$ erhielt, welche er Chloro-Benzol nannte. Ich untersuchte die Einwirkung des Chlorobenzol auf Silbersalze und erhielt hiebei aus Chlorobenzol und benzoësaurem Silber einen neutralen Körper, dessen Zusammensetzung $C_{42}H_{16}O_8$ ist.

$$2\left(\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\ Ag\end{matrix}\right\}O_2\Big) + C_{14}H_6,\ Cl = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\ C_{14}H_5O_2\\ C_{14}H_6\end{matrix}\right\}O_4 + 2AgCl.$$

Zur Zeit, als meine Untersuchungen nahe ihrem Ende waren, erhielt ich (den 9. Januar alt. St.) das November-

*) Gerhardt stellt im letzten Bande seines *Traité de Chimie organique* das Chloräthylen und das Aldehyd in eine Gruppe, nimmt aber in diesen Verbindungen das Radikal C_4H_3 an, welches ein Atom Wasserstoff substituirt, und betrachtet das Aldehyd als: $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\ H\end{matrix}\right\}O_2$.

**) Die Oxyde des MO_2 und M_2O_3 und deren Hydratverbindungen betrachte ich als zweiatomige und dreiatomige Mineralbasen, welche den zweiatomigen und dreiatomigen Alkoholen entsprechen, z. B.:

$PtO_2 + 2HO$	ist $\left.\begin{matrix}Pt\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$,	worin Pt zwei Atome Wasserstoff im Typus	$\left.\begin{matrix}H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$	substituirt.
PtO_2	ist Pt, O_2	,, ,, ,, ,,	H_2O_2	,,
Cr_2O_3, 3HO	ist $\left.\begin{matrix}Cr_2\\ H_3\end{matrix}\right\}O_6$,	worin Cr_2 drei Atome Wasserstoff im Tyqus	$\left.\begin{matrix}H_3\\ H_3\end{matrix}\right\}O_6$	,,
$2Cr_2O_3$	ist $\left.\begin{matrix}Cr_2\\ Cr_2\end{matrix}\right\}O_6$.	,, ,, ,, ,,	$\left.\begin{matrix}H_3\\ H_3\end{matrix}\right\}O_6$	,,

***) Dies. Journ. 45. p. 129.

heft der *Ann. d. Chem. u. Pharm.* für 1856*), worin in der Abhandlung über die Constitution der Kohlenwasserstoffe Buff (S. 239) sagt: dass er die Einwirkung des Chlorbenzol (welches er ebenfalls als das dem Chloräthylen entsprechende Glied in der Benzoylreihe betrachtet) auf Silbersalze, Ammoniak, Schwefelcyankalium und Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium versucht habe.

Um Chlorbenzol darzustellen, verfuhr ich folgendermassen:

Eine gewogene Menge Fünffach-Chlorphosphor wurde in eine Retorte gebracht; alsdann durch den Hals derselben, mittelst eines Trichters mit Hahn, allmählich eine (nach Atomen) gewogene Menge Bittermandelöl zugegossen, welches vorher durch Quecksilberoxyd und Destillation gereinigt war. Es erfolgte eine heftige Reaction und die ganze Masse verwandelte sich in eine schwachgefärbte Flüssigkeit. Diese destillirte ich ab, wobei ein verkohlter Rückstand**) in der Retorte blieb, in der Vorlage aber sich ein Destillat ansammelte, aus welchem immer etwas Fünffach-Chlorphosphor auskrystallisirte, weil ich davon einen Ueberschuss genommen hatte, um eine vollständige Zersetzung des Bittermandelöls zu erzielen. Das farblose durchsichtige Destillat wurde bei 110 bis 120° abdestillirt,

*) t. C. 219.

**) Der kohlige Rückstand war besonders dann bedeutend, wenn das Oel in die Retorte ganz allmählich und ohne zu schütteln zugegossen wurde. Wahrscheinlich wirkt das gebildete Phosphoroxy-Chlorid auf das Oel. Wenn der Fünffach-Chlorphosphor schon mit einer Flüssigkeitsschicht bedeckt war, dann schwammen die in die Retorte fallenden Oeltropfen auf der Oberfläche der Flüssigkeit (wenn diese nicht geschüttelt ward) und wurden merklich gebräunt. In diesem Falle erhält man viel mehr kohligen Rückstand, als wenn man die Reaktion heftig, bei beständigem Schütteln betreibt. In jedem Falle giebt, nach der Destillation der Flüssigkeit, der kohlige Rückstand bei starker Erwärmung ein Sublimat von einem festen, weissen, krystallinischen Körper, den ich nicht untersuchte.

um Phosphor-Oxy-Chlorid absuscheiden, die rückständige Flüssigkeit aber zuerst mit Wasser, dann mit Aetzkali behandelt, mit Wasser ausgewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Das vom Chlorcalcium abgegossene Chlorbenzol zeigte einen beständigen Kochpunkt bei 198° und gab ein vollständig klares und farbloses Destillat, das jedoch immer Salzsäure enthielt (ich glaube, dass dieselbe sich während der Destillation bildet.) Wenn ich daher ganz reines Chlorbenzol anwenden wollte, z. B. bei der Einwirkung desselben auf benzoësaures Silber, so schüttelte ich das Destillat mit Glätte, welche die Salzsäure heftig aufnimmt.

Cahours*) erhielt bei Einwirkung von Chlorbenzol auf eine weingeistige Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwelkalium Sulfobenzol ($C_{14}H_6, S_2$) in Form weisser glänzender Schüppchen.

Buff**) versuchte ebenfalls die Einwirkung des Chlorbenzol auf eine weingeistige Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium und erhielt Chlorkalium und eine ölartige Masse, die er nicht reinigen konnte. Ich erhielt dieselben Resultate, welche früher Cahours erhielt, und zwar: wenn man Chlorbenzol mit einer weingeistigen Lösung von $(KH)S_2$ erhitzt, so entsteht eine heftige Reaktion; es scheidet sich Chlorkalium und ein ölartiger Körper aus, beim Behandeln mit Wasser löst sich KCl auf und der ölartige Körper bleibt zurück. Dieser erstarrt bisweilen lange nicht, wenn man ihn aber in starkem kochenden Weingeist löst, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten vollständig zu einer Masse weisser glänzender Schüppchen, ganz so, wie sie Cahours beschreibt.

Bei Einwirkung von Salpetersäure auf die von ihm erhaltene Schwefelverbindung des Benzol erhielt Buff keine Säure; Cahours aber erhielt bei Einwirkung von Salpetersäure auf Sulfobenzol einen krystallinischen Körper, der sich in Alkalien löst. Ich erhielt dasselbe Re-

---

*) Loc. cit. S. 133.

**) Ann. d. Ch. u. Pharm. (1856) C. 239.

sultat wie Cahours: der krystallinische Körper löst sich in kohlensaurem Natron und Ammoniak, aus welchen Lösungen er durch Säuren gefällt wird.

Beim Behandeln des Chlorbenzol mit Aetzkali, um es zu reinigen, habe ich immer bemerkt, dass die abgegossene Lösung von Aetzkali, welche den Geruch des Chlorbenzol besitzt, nach einiger Zelt den Geruch nach Bittermandelöl annimmt: dieses hängt von der Zersetzung des Chlorbenzols durch Aetzkali ab. Nachstehender Versuch zeigt, dass sogar Wasser allmählich Chlorbenzol zersetzt: Eine geringe Menge Chlorbenzol wurde mit Wasser gewaschen, bis dieses keine saure Reaktion mehr zeigte, dann mit Wasser übergossen und stehen gelassen; nach einigen Tagen hatte das über dem Chlorbenzol stehende Wasser eine saure Reaktion angenommen, gab mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag und roch nach bittern Mandeln. Nach dem Verdampfen dieses Wassers an der Luft wird eine Säure erhalten, welche in glänzenden Nadeln krystallisirt und mit Benzoësäure Aehnlichkeit hat. Hier zerlegt sich Chlorbenzol mit Wasser und giebt HCl und $C_{14}H_6O_2$, welches sich in Wasser löst, beim Verdampfen an der Luft sich oxydirt und in $C_{14}H_6O_4$ verwandelt.

Silberoxyd und Quecksilberoxyd zerlegen, nach der Beobachtung Gerhardt's*), Chlorbenzol und geben Chlorquecksilber oder Chlorsilber und Bittermandelöl. Bleioxyd, mit Chlorbenzol lange Zeit in Berührung, zerlegt es und bildet Chlorblei.

Wässriges Ammoniak wirkt fast nicht auf Chlorbenzol, wenigstens veränderte sich ein Gemisch von Chlorbenzol mit starkem Ammoniak, welches mehr als 2 Monate stand, sehr wenig. Buff sagt, dass eine weingeistige Lösung von Ammoniak auf Chlorbenzol wirkt und dass dabei sich Salmiak bildet; was aber aus der organischen Gruppe wird, erwähnt er nicht.

Uebrigens existiren einige Amidverbindungen der zweiatomigen Gruppe $C_{14}H_6$, welche 2 Atome Wasserstoff substituirt, und zwar:

*) Traité de Chimie organ. 4 v. 721.

Hydrobenzamid ist wahrscheinlich $N_2 \left\{ \begin{array}{l} C_{14}H_6 \\ C_{14}H_6 \\ C_{14}H_6 \end{array} \right.$

Benzoyl-Anilid „ „ „ $N \left\{ \begin{array}{l} C_{14}H_6 \\ C_{12}H_5 \end{array} \right.$

Auf Schwefelcyankalium wirkt Chlorbenzol folgendermassen: Wenn weingeistige Lösungen von Schwefelcyankalium und Chlorbenzol vermischt und nachher erhitzt werden, so scheidet sich Chlorkalium aus und die Flüssigkeit giebt beim Verdünnen mit Wasser, ein braunes Oel, welches ich zur Analyse nicht reinigen konnte. Buff erhielt dasselbe.

Auf Silbersalze organischer Säuren wirkt Chlorbenzol sehr energisch ein.

1) *Chlorbenzol und benzoësaures Silber.*

Wenn benzoësaures Silber (2 Atome) mit Chlorbenzol (1 Atom) in einem Kolben vermischt werden und der Kolben stark geschüttelt wird, so erfolgt sehr schnell und von selbst die Reaktion, welche mit bedeutender Wärmeentwickelung verbunden ist (um die Reaktion zu mindern, stellte ich den Kolben in kaltes Wasser); es bildet sich dabei Chlorsilber und ein gelbliches Oel, welches zu einer weissen talgartigen Masse erstarrt. Nach Beendigung der Reaktion erwärmte ich den Kolben im Wasserbade bis auf 80° und behandelte nach dem Erkalten die erhaltene Masse mit Aether. Die ätherische Lösung gab nach dem Verdampfen eine gelblichweisse krystallinische Masse, bestehend aus Benzoësäure, benzoësaurem Benzol und einer geringen Menge eines flüchtigen Körpers. Die Masse hatte einen durchdringenden, an Chlorbenzol erinnernden Geruch (auch verlor sie, über Schwefelsäure der Luft ausgesetzt, an Gewicht).

Wenn diese krystallinische Masse mit einer geringen Menge Weingeist behandelt wird, so erhält man ein flüssiges Oel, wovon ein Theil im Weingeist zurückbleibt und durch Wasser niedergeschlagen wird. Die im Weingeist aufgelöste krystallinische Masse behandelte ich mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, wobei sich ein Oel ab-

setzte; bisweilen habe ich geradezu die krystallinische Masse mit einer Lösung von kohlensaurem Natron behandelt und erhielt ebenfalls eine darin unlösliche ölartige Masse. Das Produkt, welches ich nach der Behandlung mit kohlensaurem Natron erhielt, löste ich in Aether auf, nach dessen Verdunsten es ein gelbliches Oel bildet (*Analyse I und II*). Dieses Oel erhärtet nach einiger Zeit (*Analyse VI*) und wenn es in Weingeist gelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen wird, so erhält man Krystalle (*Analyse III, IV, V*).

Das durch Einwirkung von Chlorbenzol auf benzoësaures Silber auf diese Weise erhaltene, in kohlensaurem Natron unlösliche neutrale Produkt ist, wie es die nachstehenden Analysen zeigen zweifach-benzoësaures Benzol ($C_{42}H_{16}O_2$) und die Reaktion seiner Bildung wird ausgedrückt:

$$\underset{\text{Chlorbenzol.}}{C_{14}H_6Cl_2} + 2\underset{\substack{\text{benzoësaures}\\\text{Silber.}}}{\left\{\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ Ag \end{matrix}\right\} O_2} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ C_{14}H_5O_2 \\ C_{14}H_6 \end{matrix}\right\} O_4}_{\substack{\text{zweifach-}\\\text{benzoësaures}\\\text{Benzol.}}} + 2AgCl.$$

Analysen:

I. 0,458 Grm. des Oels, welches durch Verdampfen der ätherischen Lösung erhalten, im Wasserbade erwärmt worden war (und keinen Geruch hatte), gaben beim Verbrennen 1,262 Grm. Kohlensäure und 0,199 Grm. Wasser.

II. Ein anderes Oel, erhalten beim freiwilligen Verdampfen des Aethers, und über Schwefelsäure getrocknet, gab von 0,236 Grm. beim Verbrennen 0,6438 Grm. Kohlensäure und 0,106 Grm. Wasser.

III. Krystalle, welche beim freiwilligen Verdampfen der weingeistigen Lösung des ölartigen Produkts, wovon zur *Analyse I* genommen war, erhalten wurden, gaben von 0,2665 Grm. beim Verbrennen 0,740 Grm. Kohlensäure und 0,1255 Grm. Wasser.

IV. Krystalle (anderer Bereitung): hievon gaben 0,257 Grm. beim Verbrennen 0,717 Grm. Kohlensäure und 0,1282 Grm. Wasser.

V. Dieselben Krystalle wie bei IV: **0,3326** Grm. davon gaben beim Verbrennen **0,9257** Grm. Kohlensäure und **0,159** Grm. Wasser.

VI. Das an der Luft erhärtete Oel, wovon zur *Analyse II* genommen worden, wurde zerrieben, mit schwachem Weingeist gewaschen (wobei es den Geruch verlor) und getrocknet. **0,3282** Grm. davon gaben beim Verbrennen **0,9145** Grm. Kohlensäure und **0,14** Grm. Wasser.

	Berechnet.		Gefunden.					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_{42} =	252	75,90	75,14	74,40	75,72	76,08	75,90	75,68
H_{16} =	16	4,82	4,82	4,98	5,23	5,48	5,30	4,74
O_8 =	64	19,28						
$C_{42}H_{16}O_8$ =	332	100						

Das zweifach benzoësaure Benzol löst sich leicht in Aether, nach dessen Verdampfung es in Form eines gelblichen Oels erhalten wird. An der Luft erstarrt dieses Oel nach einiger Zeit zu einer festen weissen Masse*), welche bei 50° schmilzt; bei stärkerem Erhitzen wird sie zersetzt. In Weingeist ist sie viel weniger löslich als in Aether; die heisse weingeistige Lösung wird beim Erkalten trübe und setzt ein Oel ab, welches nach einiger Zeit sich in eine krystallinische Masse verwandelt. Bei allmählicher Verdampfung der benzoësauren Benzollösung in Weingeist, oder besser in einer Mischung von Weingeist mit Aether, werden durchsichtige Krystalle erhalten, die keinen Geruch haben, wenn sie rein sind. In Wasser ist es unlöslich, ebenso in einer wässrigen Ammoniaklösung; in concentrirter Schwefelsäure ist es mit brauner Farbe löslich. In Salpetersäure löst es sich beim Erhitzen unter Entwickelung brauner Dämpfe und die Lösung giebt

*) In Folge dessen geschieht es, dass die krystallinische Masse (eine Mischung von Benzoësäure und benzoësaurem Benzol), welche beim Verdampfen des zu Anfang erhaltenen ätherischen Extraktes zurückbleibt, beim Behandeln mit kohlensaurem Natron entweder ein Oel oder einen festen Körper giebt, je nachdem die Masse kürzere oder längere Zeit der Luft ausgesetzt war und ob das benzoësaure Benzol sich in einen festen Körper verwandeln konnte

beim Erkalten einen festen weissen Körper. Beim Erhitzen mit einer starken wässrigen Lösung von Aetzkali schmilzt das zweifach-benzoësaure Benzol zuerst, dann aber zersetzt es sich und die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche in einem Ueberschuss von Wasser löslich ist; die Lösung giebt mit schwacher Schwefelsäure einen weissen Niederschlag, der schwerlöslich in Wasser ist, jedoch nicht der Benzoësäure ähnelt. Bis jetzt habe ich diese Produkte noch nicht untersucht, jedoch bemerkt, dass sich kein in Kali unlöslicher Alkohol bildet.

Zur Reinigung des zweifach-benzoësauren Benzol behandelte ich, wie oben gesagt, die krystallinische Masse, welche mit Aether aus dem Produkte der Einwirkung von Chlorbenzol auf benzoësaures Silber ausgezogen wurde, mit kohlensaurem Natron. Das kohlensaure Natron entzieht demselben dabei eine ziemlich grosse Menge Säure, welche sich als Benzoësäure herausgestellt hat. Aus der Auflösung in kohlensaurem Natron, wurde die Säure mit schwacher Schwefelsäure niedergeschlagen, dann gut ausgewaschen und in ein Barytsalz verwandelt:

0,8891 Grm. des Barytsalzes, das bei 110° getrocknet wurde, gaben. 0,5461 Grm. schwefelsauren Baryt, was 36,08% Baryum entspricht.

0,5603 Grm. des Barytsalzes, das bei 110° getrocknet wurde, gaben: 0,3443 Grm. schwefelsauren Baryt, was 36,12% Baryum entspricht.

Der benzoësaure Baryt enthält 36,14% Baryum.

2) *Chlorbenzol und essigsaures Silber.*

Chlorbenzol wirkt auf essigsaures Silber beim Erhitzen; die Reaktion ist sehr stark und giebt Chlorsilber und ein flüssiges ölartiges Produkt. Die Masse wurde mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung gab nach dem Verdampfen des Aethers ein gelbliches Oel, welches einige Zeit hindurch in einem Kölbchen gelassen, an den Wänden desselben einen Anflug kleiner, feiner, prismatischer Blättchen erzeugte. Zur vollständigen Entfernung des Chlorbenzol, wurde das erhaltene Oel nochmals mit einer

geringen Menge essigsauren Silbers erwärmt, dann aber mit Aether ausgezogen; die ätherische Lösung gab nach dem Verdampfen an der Luft ein ölartiges Produkt, in welchem sich krystallinische Nädelchen einer Säure bildeten, welche der Benzoësäure ähnelten. Dieses Produkt wurde mit kohlensaurem Natron behandelt, welches die krystallinischen Nadeln löste; das übriggebliebene Oel wurde mit Aether ausgezogen, nach dessen Verdampfung das zurückgebliebene ölartige Produkt, indem es an der Luft in einem Schälchen stand, abermals den vorigen ähnliche, krystallinische Nadeln gab. Dieser Umstand erlaubte nicht, dieses Produkt zu analysiren; nachdem es aber nochmals mit kohlensaurem Natron behandelt worden war, versuchte ich die Einwirkung von Aetzkali darauf. Beim Erhitzen mit starker wässriger Kalilösung wird das ölartige Produkt zersetzt; es bildet sich nach dem Erkalten eine weisse krystallinische Masse, welche in Wasser löslich ist und, bei Zusatz von Schwefelsäure, Essigsäure einen weissen, in Wasser wenig löslichen Niederschlag erzeugt. Das ölartige Produkt ist wahrscheinlich:

$$\text{zweifach-essigsaures Benzol} \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \\ C_{14}H_6 \end{matrix}\right\} O_4,$$

was natürlich einer weiteren Bestätigung bedarf.

Auf benzoësaures Silber wirkt Chlorbenzol ebenfalls sehr energisch.

Nachstehende Tabelle stellt die Verbindungen der zweiatomigen Gruppe $C_{14}H_6$ dar, welche H_2 substituirt.

Oxyd	$(C_{14}H_6)\ O_2$ Bittermandelöl.
Alkohol	$\left.\begin{matrix} C_{14}H_6 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$ unbekannt
Schwefelverbindung	$(C_{14}H_6)\ S_2$ Sulfobenzol.
Chlorverbindung	$(C_{14}H_6)\ Cl_2$ Chlorbenzol.
Benzoësaures Benzol	$\left.\begin{matrix} C_{15}H_5O_2 \\ C_{14}H_5O_2 \\ C_{14}H_6 \end{matrix}\right\} O_4.$
Amid	$\left.\begin{matrix} (C_{14}H_6) \\ (C_{14}H_6) \\ (C_{14}H_6) \end{matrix}\right\} N_2$ Hydrobenzamid.

Mir scheint es, dass die Bildung dieser Verbindungen schwer zu erklären wäre, wenn das Benzoë-Aldehyd betrachtet wird als:

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\} \text{ oder als: } \left.\begin{matrix} C_{14}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2.$$

Da das Cumin-Aldehyd dem Benzoin-Aldehyd homolog ist, so wird wahrscheinlich das Chlor-Cumol auf Silbersalze ähnlich wie Chlorbenzol wirken. Herr Tütschef beschäftigt sich gegenwärtig mit der Untersuchung dieses Gegenstandes.

XXXVI.

Ueber den sogenannten Caprylaldehyd und Caprylalkohol.

Von

G. Städeler.

Die Destillationsprodukte der ricinölsauren Alkalien sind während der letzten Jahre sehr häufig, aber mit so abweichendem Resultat untersucht worden, dass wir über die Natur derselben noch immer nicht im Klaren sind. Zuerst erhielt J. Bouis durch Destillation des Ricinusöls und des Ricinolamids mit Kalihydrat einen Körper, den er, der Analyse zufolge, für Caprylalkohol hielt, aber schon kurz darauf berichtigte er seine frühere Angabe dahin, dass der fragliche Körper nicht Capryl- sondern Oenanthalkohol sei. Es beschäftigten sich dann fast gleichzeitig Moschnin, Railton und Wills mit demselben Gegenstand. Railton und Wills erklärten den Alkohol für Oenanthylalkohol, Moschnin für Caprylalkohol. Cahours und Squire stimmten Moschnin bei, und auch Bouis wurde wieder der Ansicht, dass der Alkohol die Zusammensetzung $C_{16}H_{18}O_2$ habe, wofür er neue Analysen beibrachte.

Somit schien die Sache entschieden, bis Limpricht das Auftreten eines Alkohols überhaupt leugnete und das Produkt für Caprylaldehyd erklärte. — Alle Untersucher stimmten aber darin überein, dass der fragliche Körper 178° Siedepunkt habe.

Bouis nahm dann die Untersuchung wieder auf und gab an, dass das Destillationsprodukt bald Caprylalkohol bald Caprylaldehyd sein könne, abhängend von der angewandten Kalimenge und der Temperatur. Bei der trocknen Destillation von neutralem ricinölsaurem Kali soll nur Caprylaldehyd (mit 172° Siedepunkt) neben einer klebenden amorphen Säure von der Zusammensetzung $C_{20} H_{18} O_4$ entstehen; bei der raschen Destillation der Ricinölsäure mit überschüssigem Alkali dagegen Caprylalkohol und Brenzölsäure. Beide flüchtigen Produkte, Caprylalkohol und Caprylaldehyd, soll man endlich gleichzeitig erhalten, wenn bei Ueberschuss von Alkali eine Temperatur von 225—230° nicht überschritten wird, und es soll die Ausbeute an Brenzölsäure um so geringer ausfallen, je reicher das Destillat an Aldehyd ist.

Aber wären diese Angaben richtig, so würde es völlig unerklärbar sein, dass bei der trocknen Destillation des Ricinusöls ohne Alkali nur Oenanthal und keine Spur von Caprylal gebildet wird; ich musste daher noch an der Richtigkeit der bisherigen Untersuchungen zweifeln, und meine Versuche haben dargethan, dass meine Zweifel vollkommen gerechtfertigt waren.

Unterwirft man trocknes ricinölsaures Natron einer vorsichtigen Destillation, und unterbricht dieselbe, sobald die Masse anfängt stark zu schäumen, so erhält man ein klares Destillat, das beim Schütteln mit zweifach schwefligsaurem Natron vollständig erstarrt, und aus der Verbindung scheidet sich auf Zusatz von Alkalien ein Körper ab, der alle Eigenschaften des Oenanthals besitzt, und wie dieses, bei 740 M. M. Barometerstand bis auf den letzten Tropfen zwischen 151 und 152° übergeht.*) Ausserdem findet

*) Man hat den Siedepunkt des Oenanthals bisher irrthümlich zu 155—158° angenommen; bei dieser Temperatur siedet das

man in der, in der Retorte gebliebenen Natronverbindung dieselben Säuren wie in der elastischen Masse, die sich bei einfacher Destillation des Ricinusöls bildet, und es erleidet mithin die Ricinölsäure dieselbe Spaltung beim Erhitzen, mag sie nun an Glycerin oder an ein Alkali gebunden sein, nur darf das letztere nicht vorherrschen.

Ich versuchte dann, ob sich bei weiterem Erhitzen des Rückstandes in der Retorte jener Aldehyd mit 172° Siedepunkt bilden könne. Um die Destillation im Gange zu halten, war eine bedeutend verstärkte Hitze nöthig, die Masse schäumte sehr stark, und das Destillat war braun und übelriechend. Zweifach schwefligsaures Natron nahm daraus nur noch wenig Oenanthal auf; ein anderer Aldehyd war nicht vorhanden.

Um die Zersetzung der Ricinölsäure durch überschüssiges Alkali zu untersuchen, stellte ich zunächst eine sehr innige Mischung der Natronseife mit Natronhydrat dar, indem die erstere mit einer abgemessenen Menge concentrirter Natronlauge vermischt, und in einem geräumigen Gefässe über gelindem Feuer unter beständigem Umrühren zur staubigen Trockne gebracht wurde. Die Mischung enthielt einer Analyse zufolge 33,3 % Natron oder 43 % Natronhydrat. Zur Destillation wurde eine kleine kupferne Blase benutzt, und jedesmal etwa 1 Pfund der Mischung eingetragen. Dadurch wurde der Boden nur gegen ¾ " hoch bedeckt, und eine gleichmässige Erhitzung der Masse ermöglicht. Die Zersetzung ging sehr leicht vor sich, und das aus Wasser und einer etwa gleichhohen Oelschicht bestehende Destillat war völlig farblos. Sobald die Destillation nur noch bei erheblich verstärktem Feuer gleichmässig und rasch vor sich ging, wurde sie unterbrochen. Der Rückstand war weiss, pulverig oder doch nur lose zusammenhängend und enthielt eine grosse Quantität Brenzölsäure.

unreine Oenanthal. — Ebenfalls nimmt man einen unrichtigen Siedepunkt (112° C.) für die Oenanthsäure an. Ich fand denselben bei reiner, durch freiwillige Oxydation aus Oenanthal entstandener Säure = 118° bei 725° M. M. Barometerhöhe, und das spec. Gewicht bei 24° C. = 0,9167.

Als das vom Wasser getrennte ölförmige Destillat einer fractionirten Destillation unterworfen wurde, gingen zwischen 150 und 160° die ersten Tropfen über, und das Thermometer stieg gleichmässig und rasch bis 175°. Bis dahin war nur wenig übergegangen. Bei 175° trat rasches Sieden ein, die Vorlage wurde daher gewechselt, und das bis 183° Uebergehende aufgefangen. Der noch in der Retorte bleibende Rückstand war sehr gering.

Die bei weitem grösste Portion des Destillats war bei 178° übergegangen. Beide Portionen (150 — 175° und 175 — 183°) wurden mit zweifach schwefligsaurem Natron geschüttelt; sie erstarrten dabei beide zu einer ganz ähnlichen butterweichen Masse, und wurden daher vereinigt. Nach 24stündigem Stehen wurde das eingeschlossene Wasser durch Leinwand abgepresst, und die zurückbleibende Masse zwischen mehrfach erneuerten Lagen Fliesspapier dem Druck einer hydraulischen Presse ausgesetzt.

1) *Das nicht an zweifach schwefligsaures Natron gebundene Produkt* wurde aus dem Papier durch Destillation mit Wasser wiedergewonnen, mit Chlorcalcium entwässert, und für sich der Destillation unterworfen. Das Thermometer stieg (bei 134 M. M. Barometerstand) rasch auf 170°, dann langsamer auf 177°, wobei das meiste überging unter allmählicher Erhöhung der Temperatur auf 178°; von da ab stieg das Thermometer rasch höher.

Zur weiteren Reinigung wurde das zwischen 177 und 178° übergegangene Produkt wiederholt mit zweifach schwefligsaurem Natron behandelt, wobei stets, wenn zuletzt auch in sehr geringer Menge, gallertförmige Flocken entstanden; dann folgte noch eine Behandlung mit verdünnter Natronlauge. Nach der Trocknung mittelst Chlorcalcium gieng die Hauptmenge wiederum zwischen 177 177,5° über.

Zur Analyse wurden Produkte von verschiedener Reinheit angewandt.

I. 0,374 Grm. gaben 0,991 Grm. Kohlensäure und 0,4565 Grm. Wasser.

II. 0,5015 Grm. gaben 1,3313 Grm. Kohlensäure und 0,6115 Grm. Wasser.

Diese Resultate führen zu der Formel $C_{14}H_{16}O_2$, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht:

		Berechnet.		I.	II.
14 Aeq.	Kohlenstoff	84	72,42	72,27	72,40
16 „	Wasserstoff	16	13,79	13,56	13,55
2 „	Sauerstoff	16	13,79	14,16	14,05
		116	100,00	100,00	100,00

Der Körper, wenn er überhaupt ein Alkohol ist, wofür doch die Aetherarten, die man daraus hervorgebracht hat, sprechen, ist also Oenanthalkohol und nicht Caprylalkohol, denn dieser letztere enthält in 100 Thln. 73,85 Kohlenstoff, 13,85 Wasserstoff und 12,30 Sauerstoff. — Eine Abweichung zeigt sich bei meinen Analysen nur im Wasserstoffgehalt, die aber dadurch zu erklären sein dürfte, dass dem Alkohol etwas Oenanthyl-Oenanthäther beigemengt war. Auffallend bleibt gegenwärtig nur noch der hohe Siedepunkt.

Der Oenanthalkohol ist wasserhell, etwas dickflüssig und dadurch wesentlich vom Oenanthol und dem sogenannten Caprylaldehyd verschieden. Der Geruch ähnelt dem des Oenanthols, ist aber weit milder. Sein specifisches Gewicht wurde bei 23° C = 0,819 gefunden. Er reagirt vollkommen neutral, auch wenn er einige Zeit in einem nur theilweise gefüllten Gefässe aufbewahrt wird; in Berührung mit Platinschwarz tritt dagegen bald Säurung ein. Er mischt sich mit concentrirter Schwefelsäure unter freiwilligem Erhitzen und schwach gelber Färbung; nach einiger Zeit wird die Farbe tiefer, es entwickelt sich schweflige Säure, und es entstehen 2 Schichten, eine untere farblose, und eine obere braune, die nach Moschnin aus dem sauren Aether besteht. Wendet man das 3—4 fache Vol. Schwefelsäure an, so bildet sich bei längerem Stehen noch eine dritte farblose Schicht über der braunen; ohne Zweifel ein durch weitere Zersetzung entstandener Kohlenwasserstoff. Der kalte Alkohol lässt sich nicht anzünden, erwärmt brennt er mit leuchtender Flamme. — Aetherarten habe ich nicht untersucht.

2) *Die Verbindung mit zweifach schwefligsaurem Natron* wurde, um sie vollständig vom Oenanthylalkohol zu befreien, wiederholt mit Weingeist zu einem Brei angerührt, und zwischen Papier stark gepresst. Die Verbindung ist sehr lose, schon beim gelinden Erhitzen mit Wasser sammelt sich eine Oelschicht auf der Oberfläche an, die sich auf Zusatz von kohlensaurem Natron nicht wesentlich vermehrt. Die Oelschicht wurde gesammelt, mit Chlorcalcium entwässert und bei 734 M. M. Barometerstand einer fractionirten Destillation in einer Kohlensäureatmosphäre unterworfen. Bei 150° trat Sieden ein, das Thermometer stieg aber rasch, und ohne dass irgend eine erhebliche Menge überging, auf 171°, dann sehr langsam auf 171,5°. Der grösste Theil ging bei 171° über.

0,4075 Grm. gaben 1,1198 Grm. Kohlensäure und 0,46 Grm. Wasser; übereinstimmend mit der Formel $C_{16}H_{16}O_2$.

		Berechnet.		Gefunden.
16 Aeq.	Kohlenstoff	96	75,0	74,95
16 „	Wasserstoff	16	12,5	12,54
2 „	Sauerstoff	16	12,5	11,51
		128	100,0	100,00

Somit hat dieser Körper in der That die Zusammensetzung des Caprylals; die Eigenschaften stimmen aber mit denen eines Aldehyds nicht überein, denn selbst beim Kochen mit chromsauren Kali und Schwefelsäure tritt keine Oxydation ein, der Geruch verschwindet leicht, und die Flüssigkeit bleibt nach wie vor roth. Ebensowenig verändert es sich beim Kochen mit verdünnter oder concentrirter Kalilauge, und mit Ammoniak lässt sich keine Verbindung darstellen, weder wenn man Gas hineinleitet, noch wenn man wässerige Ammoniakflüssigkeit zusetzt. — Nur beim Erhitzen mit Silberoxyd erfolgt allmählich Oxydation, indem sich ein Silberspiegel bildet; eine Eigenschaft die, wie ich vor Jahren nachgewiesen habe, aber nicht nur den Aldehyden, sondern auch den Cetonen zukommt, und nach Limpricht's Beobachtung*) lassen sich

*) Es gelang Limpricht nicht eine krystallinische Verbindung des Acetons mit zweifach schwefligsaurem Ammoniak darzu

auch diese letzteren ebensowohl mit zweifach schwefligsauren Alkalien verbinden, wie die Aldehyde.

Es lag also die Ansicht nahe, dass der fragliche Körper ein Ceton sei, und zwar müsste zunächst an das Ceton der Oenanthsäure (Methylönanthal) gedacht werden. Da aber die Eigenschaften dieser Verbindung noch nicht bekannt waren, so suchte ich sie durch Destillation einer Mischung von essigsaurem und önanthsaurem Natron darzustellen:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ Na \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_{14}H_{13}O_2 \\ Na \end{matrix}\right\} O_2 = 2NaO.C_2O_4 + \left.\begin{matrix} C_{14}H_{13}O_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}$$

essigsaur. Natron. — önanthsaur. Natron. — kohlens. Natron. — Methylönanthal.

Beide Salze wurden zu gleichen Aequivalenten in Wasser gelöst, die Lösung unter Umrühren stark abgedampft, der Rückstand mit $^1/_3$ seines Volums Kreide gemengt, und in kleinen Portionen der Destillation unterworfen.

Das Destillat reagirte, trotz der zugesetzten Kreide, sauer; es wurde daher mit Natronlauge schwach übersättigt, und mit Wasser gewaschen. Bei der Rectification des ölförmigen Produktes stieg das Thermometer rasch auf **160°**, dann sehr langsam und ziemlich gleichmässig auf **180°**, von da wieder rasch über **200°** hinaus. Die zwischen **160—180°** übergegangene Portion betrug mehr als $^3/_4$ des ursprünglichen Produktes. Sie wurde mit zweifach schwefligsaurem Natron geschüttelt, wodurch alsbald eine durchscheinende gallertförmige Masse entstand, genau so wie bei dem sogenannten Caprylaldehyd. Nach 24 Stunden war die Masse fest und undurchsichtig geworden; sie wurde zwischen Papier gepresst und zur weiteren

---

stellen; man erhält dieselbe indess ohne Schwierigkeit, wenn man eine weingeistige Lösung von zweifach schwefligsaurem Ammoniak mit Aceton bis zur bleibenden Trübung vermischt. Aus der sich freiwillig erhitzenden Flüssigkeit scheidet sich dann nach wenigen Augenblicken die Verbindung in silberglänzenden, dem Cholestrin ähnlichen Blättchen ab. Ueber Schwefelsäure getrocknet entsprach die Zusammensetzung der Formel: $NH_4O.SO_2 + C_6H_6O_2.HO,SO_2$.

Reinigung noch einige Male mit Weingeist zerrieben und wieder gepresst.

Als die Verbindung mit Wasser erwärmt wurde, trat (wie früher) Zersetzung ein; es wurde darauf kohlensaures Natron zugesetzt, das Oel abgehoben, mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt. Die Hauptmenge ging zwischen 170—175° über; das Destillat wurde darauf einer zweiten Rectification unterworfen, und für die Analyse der Theil, welcher bei 171° überging, aufgefangen.

0,430 Grm. gaben 1,179 Grm. Kohlensäure und 0,4827 Wasser; übereinstimmend mit der Formel des Methylönanthals:

		Berechnet.		Gefund.
16 Aeq.	Kohlenstoff	96	75,0	74,78
16 „	Wasserstoff	16	12,5	12,47
2 „	Sauerstoff	16	12,5	12,75
		128	100,0	100,00

Die Darstellung des Methylönanthals war mir also gelungen, und es stimmen nicht nur der Siedepunkt und das Verhalten der Verbindung mit zweifach schwefligsaurem Natron, sondern auch alle übrigen Eigenschaften desselben mit denen des sogenannten Caprylaldehyds überein.

Bei der Destillation des Ricinusöls mit überschüssigen Alkali ensteht also weder Caprylaldehyd noch Caprylalkohol, sondern *Oenanthalkohol* und *Methylönanthal*, und es stellt sich somit ein genauer Zusammenhang heraus zwischen den Produkten, welche bei der Destillation des Ricinusöls und der ricinölsauren Alkalien, sowohl im reinen Zustande wie bei Ueberschuss von Alkali, erhalten werden.

Das Methylönanthal ist ein farbloses dünnflüssiges Liquidum von 0,817 spec. Gewicht bei 23° C. und 171—171,5° Siedepunkt. Der Geruch erinnert an den des Rautenöls, der Geschmack ist mild brennend, dem des frischen Krautes von *Ruta graveolens* nicht unähnlich. Es erzeugt auf der Haut weder Brennen noch Flecken; auf Papier entstehen Fettflecken, die bald verschwinden. In Wasser ist es unlöslich, dagegen mit Weingeist und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Lackmuspapier wird von Methylönanthal nicht geröthet, es tritt auch keine Säuerung ein, wenn es längere Zeit mit der Luft in Berührung

bleibt oder mit Platinschwarz vermischt wird. Es lässt sich in der Kälte nicht entzünden, vorher erwärmt brennt es dagegen mit gelber leuchtender Flamme. Concentrirte Schwefelsäure mischt sich damit unter mässiger Erhitzung und schwach gelber Färbung; es scheidet sich aber auf Zusatz von Wasser scheinbar unverändert wieder ab. Das Verhalten gegen Silberoxyd, Kali, Ammoniak, Chromsäure und zweifach schwefligsaures Natron ist schon oben angeführt worden.

Was noch die Bildung des Methylönanthals und Oenanthalkohols aus Ricinölsäure anbetrifft, so würden beide neben Brenzölsäure nach folgenden Gleichungen entstehen können:

$$\underbrace{C_{36}H_{34}O_6}_{\text{Ricinölsäure}} + 2(KO.HO) = \underbrace{2KO.C_{20}H_{16}O_6}_{\text{brenzöls. Kali}} + \underbrace{C_{16}H_{16}O_2}_{\text{Methylönanthal}} + 4H.$$

$$\underbrace{C_{36}H_{34}O_6}_{\text{Ricinölsäure}} + 2(KO.HO) = \underbrace{2KO.C_{20}H_{16}O_6}_{\text{brenzöls. Kali}} + \underbrace{C_{14}H_{16}O_2}_{\text{Oenanthalkohol}} + \underbrace{C_2H_4}_{\text{Methylwasserstoff}}.$$

Unter den entweichenden Gasen müsste sich dann Methylwasserstoff finden, wenn derselbe nicht durch das vorhandene Alkalihydrat oxydirt wird. Eine solche nebeneinander gehende Zersetzung, wobei das eine Mal Wassertoff, das andere Mal Methylwasserstoff auftritt, ist aber nicht unwahrscheinlich. — Ich bin gegenwärtig mit einer weiteren Untersuchung des Ricinusöls beschäftigt, und werde daher alsbald noch einmal auf diesen Gegenstand zurückkommen. Für jetzt bemerke ich nur, dass der Oenanthalkohol (den ich höchstens in gleicher, nicht in grösserer Menge wie das Methylönanthal erhielt) möglicher Weise auch durch einen secundären Process, durch Einwirkung von Alkalihydrat auf das zunächst entstehende brenzölsaure Salz entstanden sein kann; denn aus den Versuchen von Calvi sowohl wie von Petersen scheint hervorzugehen, dass der brenzölsaure Kalk bei der trocknen Destillation unter Bildung von Oenanthal zerlegt wird, und es wird aus der Ricinölsäure niemals, auch nur annähernd, die theoretische Menge von Brenzölsäure erhalten.

XXXVII.

Kleinere Mittheilungen.

Von

G. Städeler.

1) *Ueber die Wirkung des menschlichen Speichels auf Glucoside.*

Da das Speichelferment bei Körperwärme die Stärke in Zucker verwandelt, so war es nicht unwahrscheinlich, dass unter geeigneten Umständen auch die Glucoside durch Speichel eine Zersetzung erleiden würden. Wir wissen zwar, dass das Amygdalin der Einwirkung desselben wiedersteht, denn es kann ohne Nachtheil genossen werden, und es geht wenigstens zum Theil unzersetzt in den Harn über. Anders verhält es sich dagegen mit dem Salicin; nach dem Genuss desselben findet man im Urin von Menschen und Thieren neben anderen Zersetzungsprodukten Saligenin.

Ich digerirte daher fein zerriebenes Salicin, das mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser und frischem Speichel übergossen war, einige Stunden lang bei einer Temperatur, die zwischen 38 und 40° schwankte, verdampfte darauf im Wasserbade zur Trockne, und zog den Rückstand mit Aether aus.

Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb ein ölförmiges, schwach gelbliches Liquidum, das sich nach kurzer Zeit in eine feste weisse Krystallmasse verwandelte. Die Krystalle zeigten alle Eigenschaften des Saligenins, sie lösten sich leicht in Aether, Weingeist und heissem Wasser, und die stark verdünnte wässerige Lösung färbte sich auf Zusatz von Eisenchlorid sogleich tief veilchenblau. Ausserdem enthielt der mit Aether extrahirte Rückstand viel Zucker. Das Salicin hatte mithin durch das Ferment des Speichels dieselbe Spaltung erlitten, wie durch Emulsin.

Zur Zersetzung von 1 Grm. Salicin wurde eine Quantität Speichel angewandt, die während etwa einer Viertelstunde gesammelt werden konnte; damit war ohne Zweifel

das Minimum überschritten, aber sollte dieses auch nicht der Fall sein, so ist es doch jedenfalls weit bequemer für die Darstellung des in mehrfacher Beziehung so interessanten Saligenins eine Quantität Speichel zu sammeln, als das kostspielige Emulsin auch nur einigermassen rein darzustellen.

Die Diastase, die ebenfalls die Stärke in Zucker verwandelt, stimmt in ihrer Wirkung nicht mit dem Speichelferment überein. Als ein kalt bereiteter Auszug von gekeimter Gerste Stunden lang mit Salicin bei 40° digerirt worden war, liess sich noch keine Spur von Saligenin nachweisen.

Mit dem Ferment des Pancreassecretes habe ich noch keine Versuche anstellen können. Nach Schmidt's Beobachtungen verhält es sich gegen Stärke und Amygdalin ebenso wie Speichel, und es ist sehr wahrscheinlich, dass es auch auf Salicin in gleicher Weise einwirkt. — Aber auch ohne Berücksichtigung dieses Sekretes, dürfte schon jetzt anzunehmen sein, dass das Salicin wenn es eingenommen wird, nicht in den Organen, sondern schon im Magen und Dünndarm die Spaltung erleidet, und dass das entstandene Saligenin nur aufgesogen und in den Urin geführt wird.

2) *Ueber die Oxydation des Albumins durch übermangansaures Kali.*

Obwohl Niemand daran zweifelt, dass der Harnstoff, der sich im Urin der Menschen und aller höheren Thiere findet, in den Organen durch einen Oxydations- und Spaltungsprocess aus den Proteïnstoffen gebildet wird, so waren doch alle Bemühungen, ihn auf künstlichem Wege daraus zu erzeugen, bisher ohne Erfolg geblieben, bis endlich Béchamp der Pariser Akademie durch Hrn. Dumas mittheilen liess, dass ihm das, was so vielen Chemikern misslungen, endlich geglückt sei.

Der Gegenstand war von so grossem Interesse, und für mich, da ich mich selbst wiederholt mit der künstlichen Bildung von Harnstoff beschäftigt habe, so unerwartet, dass ich alsbald Hrn. Stud. med. Neukomm mit

der Wiederholung der Béchamp'schen Versuche beauftragte.

Nach Béchamp*) soll Harnstoff entstehen aus dem Albumin der Eier und des Blutes, aus Blutfibrin und aus Leim, wenn man dieselben mit übermangansaurem Kali unter bisweiligem vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure oxydirt und die Temperatur möglichst niedrig hält, jedenfalls 80° nicht überschreitet. Als zweckmässigste Verdünnung des Albumins, (womit allein sorgfältigere Versuche angestellt zu sein scheinen) wird das Verhältniss 1 : 30 angegeben und zur Oxydation sollen auf 1 Thl. desselben nahezu 7½ Thl. des übermangansauren Salzes erforderlich sein. Nach diesen Daten bot eine Wiederholung der Versuche keine Schwierigkeit dar, zumal wenn man die Beobachtung Gregory's**) berücksichtigt, dass der Harnstoff durch übermangansaures Kali bei mässiger Temperatur nicht zersetzt wird, womit auch Béchamp's Angaben übereinstimmen.

Die im Laboratorium zu Zürich angestellten Versuche haben zu einem Resultat geführt, das von dem des Hrn. Béchamp völlig abweicht; selbst die Menge des übermangansauren Kalis, welche zur Oxydation des Albumins erforderlich war, betrug kaum halb so viel als angegeben worden ist.

50 Grm. Hühnereiweiss (also circa 6 Grm. Albumin) wurden auf 180 Grm. verdünnt, durch ein Tuch gegossen, mit 1 Grm. übermangansaurem Kali versetzt, und anhaltend auf 50—55° C. erwärmt. Die Einwirkung, obgleich von Zeit zu Zeit tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zugesetzt wurde, so dass die Reaction der Flüssigkeit immer nur schwach alkalisch war, ging sehr langsam vor sich. Als Entfärbung eingetreten war, wurde eine Probe des schwach alkalischen Filtrats nicht mehr durch Erhitzen getrübt, auch nicht auf Zusatz von einem Tropfen Essigsäure. — Es wurden nun von Neuem 4 Grm. über-

*) Annal. der Chem. u. Pharm. C. 247.
**) Dies. Journ. XXII. 378.

mangsaures Kali eingetragen und mehrere Stunden lang auf die frühere Temperatur erwärmt. Die rothe Farbe der Flüssigkeit verschwand aber nicht mehr vollständig, und die Oxydation musste daher (für diese Temperatur) als beendigt angesehen werden, obgleich auf 1 Thl. Albumin noch nicht mehr als nahezu $3^1/_3$ Theil übermangansaures Kali angewandt worden waren.

Zur Zersetzung des noch vorhandenen übermangansauren Salzes wurden einige Tropfen Weingeist zugesetzt, dann die entfärbte Lösung filtrirt. Dabei wurde die Reaction allmählich wieder alkalisch, und es musste daher von Zeit zu Zeit noch ein Tropfen Schwefelsäure zugesetzt werden. Man weiss aus langer Erfahrung, dass unter diesen Umständen durch die Hitze des Wasserbades kein Harnstoff zerstört wird.

Der Verdampfungsrückstand wurde mit heissem absoluten Weingeist behandelt, und nach 24stündigem Stehen die Lösung vom Bodensatz, die aus schwefelsaurem Kali und einem gelblichen Syrup bestand, abgegossen und auf ein kleines Volumen verdampft. In dem Rückstande zeigten sich *keine* Krystalle von Harnstoff, als aber Salpetersäure zugesetzt wurde, entstand unter Entwicklung von Essigsäure und Ameisensäure eine reichliche krysallinische Ausscheidung, die allerdings einige Aehnlichkeit mit salpetersaurem Harnstoff hatte, aber nicht ohne Weiteres dafür genommen werden konnte. Nach 24stündigem Stehen wurde der Krystallblei auf Löschpapier gebracht, die von der Mutterlauge befreiten Krystalle wiederholt zwischen neuen Lagen Löschpapier gepresst, und sichtlich eingemengte Salpeterkrystalle sorgfältig ausgelesen.

Bestand die Krystallisation aus salpetersaurem Harnstoff, so musste sich mit Leichtigkeit reiner Harnstoff daraus gewinnen lassen. Sie wurde daher mit Wasser übergossen und mit kohlensaurem Baryt digerirt, bis die saure Reaction verschwunden war; dann wurde filtrirt, verdampft und der Rückstand mit absolutem Weingeist ausgezogen.

Durch Verdunsten der Lösung wurde eine undeutlich krystallinische Masse erhalten, die zur Ausziehung von

Harnstoff wiederholt mit Weingeist behandelt wurde. Bei jeder Behandlung blieb ein schwer löslicher Theil zurück, aber beim freiwilligen Verdampfen der weingeistigen Lösungen wurde niemals ein Krystall erhalten, der mit Harnstoff auch nur die entfernteste Aehnlichkeit hatte.

Der Verdampfungsrückstand war endlich sehr gering geworden, er hatte das Ansehen eines sandigen Pulvers, in dem man unter dem Mikroskop vereinzelte kleine farblose Blättchen und aus zarten verworrenen Nadeln bestehende Warzen wahrnahm. Ich beobachtete, dass sich die farblosen Blättchen sehr leicht in Weingeist lösten, die Warzen aber nur schwierig, so dass die heiss gesättigte Lösung schon beim Erkalten einen Theil davon wieder absetzte; dagegen wurden sie von Wasser leicht aufgenommen. Die Lösung enthielt Baryt, und verdünnte Säuren, selbst Essigsäure erzeugte darin eine krystallinische Abscheidung. Als die Barytverbindung im Glasrohr erhitzt wurde, trat Schmelzung und Schwärzung ein, und es entwickelten sich weisse, kaum auf rothes Lackmuspapier reagirende Dämpfe, die sich zu ölförmigen, nach Benzol riechenden Tropfen condensirten. Ich löste darauf den ganzen noch vorhandenen Rückstand in einer kleinen Menge siedendem Wasser, setzte Salzsäure hinzu und liess langsam erkalten, worauf eine in zarten farblosen, meist sternförmig gruppirten Blättchen bestehende Krystallisation anschoss. Die Krystalle waren in kaltem Wasser äusserst schwer löslich, in siedendem Wasser leicht löslich, ebenfalls löslich in Weingeist und in Aether. Die Lösungen reagirten sauer. Im Glasrohr schmolzen die Krystalle zu farblosen Tropfen, die beim Erkalten krystallinisch erstarrten. Auch bei starker Erhitzung trat keine Verkohlung ein, die geschmolzenen Tropfen stiegen in die Höhe, und die sich entwickelnden, zum Husten reizenden Dämpfe condensirten sich im oberen Theil des Glasrohrs krystallinisch. Beim Erhitzen der Krystalle mit Natronkalk entwickelte sich kein Ammoniak, und es zeigte sich wieder derselbe benzolähnliche Geruch, wie früher beim Erhitzen der Barytverbindung.

In so kleinem Massstabe auch diese Versuche ausgeführt werden mussten, so stimmen doch alle Reactionen so vollständig mit denen der Benzoësäure überein, dass kein Zweifel über ihre Bildung bei der Oxydation des Albumins durch übermangansaures Kali herrschen kann; um so weniger, da schon Gachelberger diese Säure unter den Oxydationsprodukten der Proteïnstroffe durch Chromsäure sowie durch Braunstein und Schwefelsäure aufgefunden hat. — Beachtenswerth bleibt es aber, dass durch die Einwirkung von übermangansaurem Kali eine verhältnissmässig sehr bedeutende Quantität von Benzoësäure entsteht, denn bei Anwendung von nur 6 Grm. Albumin, war der zuerst durch Salpetersäure entstandene Niederschlag, von dem durch die nachfolgenden Reinigungsversuche (bei der wiederholten Auflösung des benzoësauren Baryts in Weingeist) sehr viel verloren ging, so gross, dass er immerhin zu einer Elementaranalyse ausgereicht haben würde. — Dies wirft auch einiges Licht auf die Bildung der Hippursäure im Organismus; ohne Zweifel wird die Benzoësäure, die wir als Paarling darin annehmen, im Körper aus den Proteïnsubstanzen gebildet, und es ist kein Grund mehr für die Annahme vorhanden, dass dieselbe erst durch die Futterkräuter in den Leib der Herbivoren gelange.

Béchamp erwähnt nichts von dem Auftreten der Benzoësäure unter den Oxydationsprodukten des Albumins und es muss daher wohl angenommen werden, dass er dieselbe für salpetersauren Harnstoff gehalten hat. Dass die nach vollendeter Oxydation des Albumins aus dem Verdampfungsrückstande mit Weingeist ausgezogene Substanz (benzoësaures Kali) nicht nur mit Salpetersäure sondern auch mit Oxalsäure und salpetersaurem Quecksilberoxyd einen Niederschlag gegeben habe, stimmt damit vollkommen überein, und ich muss es daher als eine blosse Ausschmückung der Arbeit mit analytischen Resultaten ansehen, wenn Hr. Bèchamp noch hinzufügt, dass die Quecksilberverbindung die Zusammensetzung $4HgO.C_2H_4N_2O_2$ gehabt, und dass durch Finwirkung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, welches salpetrige Säure enthielt, ein

Gemenge von Stickstoff und Kohlensäure erhalten worden sei, die in dem Vol. Verhältniss von **2** : **1**, also wie man es bei der Zersetzung des Harnstoffs findet, gestanden hätten.

3) *Ueber das Vorkommen und eine einfache Darstellungsweise des Kreatins.*

Das Auspressen von gehacktem Fleisch zur Gewinnung der Flüssigkeit, aus welcher man durch Coagulation, Behandeln mit Baryt etc. das Kreatin erhält, ist bekanntlich eine mühsame und zeitraubende Arbeit. Viel leichter gelangt man zum Ziele, wenn man das zerhackte oder mit mässig groben Glaspulver zerriebene Fleisch mit etwa einem gleichem oder dem $1^1/_2$ fachen Vol. Weingeist anrührt, im Wasserbade gelinde erwärmt und auspresst. Die Coagulation ist so leicht auszuführen, dass, wenn nicht sehr grosse Mengen von Fleisch verarbeitet werden sollen, eine Presse ganz überflüssig ist. Von der erhaltenen Flüssigkeit wird darauf der Weingeist abdestillirt, der Rückstand mit der eben nöthigen Menge Bleiessig gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit, und nachdem das Schwefelblei abfiltrirt worden ist, zum Syrup verdunstet. Schon beim Erkalten fängt das Kreatin an zu krystallisiren. Man lässt einige Tage stehen, breitet dann die krystallinische Masse auf weissem Löschpapier aus, und legt das Blatt auf eine Lage von angefeuchtetem grauen Papier oder auf eine angefeuchtete Gypsplatte, die die Lauge rasch einsaugen. Die Krystalle werden darauf gesammelt und aus heissem Wasser oder aus heissem verdünntem Weingeist umkrystallisirt.

Ich habe auf diesem Wege aus dem Muskel des Ochsen, des Hundes, der Taube, des Dornsais (*Spinax Aconthias*) und der Pricke (*Petromyzon flaviatilis*) sehr leicht und reichlich Kreatin gewonnen; am reichlichsten aus dem Fleisch des Dornsai, fast in gleicher Menge aus dem Brustmuskel der Taube. Von der Pricke stand mir nur ein Exemplar zur Verfügung, und ich musste mich daher damit begnügen, das Vorhandensein durch die Krystallform in dem mit absolutem Weingeist extrahirten Verdampfungsrückstande nachzuweisen. Auch das Gehirn der Taube enthielt eine

nicht unansehnliche Menge Kreatin; in kleinerer Menge fand es sich im Gehirn des Hundes und zwar wurde daneben Harnstoff beobachtet. Dies Vorkommen von Kreatin im Gehirn der Taube und des Hundes ist um so interessanter, da dasselbe nach der Beobachtung des Hrn. Dr. Müller in Erlangen auch im menschlichen Gehirn vorkommt, im Gehirn des Ochsen aber fehlen soll. Ebenfalls wurden zu verschiedenen Malen in den Hoden des Hundes Krystalle beobaohtet, die Kreatin zu sein schienen.

4) *Ein einfaches Verfahren zur Darstellung von krystallisirter Galle.*

Nach Strecker besteht der zuerst entstehende amorphe Niederschlag, den man aus einer weingeistigen Lösung von entfärbter Ochsengalle durch Zusatz von Aether erhält, vorwiegend aus taurocholsaurem Natron, während sich bei weiterem vorsichtigen Zusatz von Aether das glycocholsaure Salz in Krystallen abscheidet. Man pflegt daher anzunehmen, dass die Beimengung von taurocholsauren Salzen die krystallinische Abscheidung der glycocholsauren bis zu einem gewissen Grade hindert. — Die Auflösung von reinem krystallinischen glycocholsaurem Natron in Weingeist wird aber durch Aether ebenfalls wieder theilweise amorph gefällt, und wie ich beobachtet habe, um so vollständiger, je sorgfältiger Weingeist und Aether vorher von Wasser befreit worden sind. Dies Verfahren führte mich zu der Ansicht, dass zur Krystallisation eine gewisse Menge Wasser erforderlich sei, und dies ist in der That der Fall; denn versetzt man die weingeistige Lösung des gallensauren Salzes mit soviel Aether, dass eine sehr starke milchige Trübung entsteht, und tropft dann unter Schütteln soviel Wasser hinzu, bis die Trübung eben wieder verschwunden ist, so scheidet sich gewöhnlich schon nach wenigen Minuten das Salz in den prächtigsten, sternförmig gruppirten Nadeln ab, ohne dass daneben eine amorphe Ausscheidung stattfindet.

XXXVIII.
Ueber die Einwirkung von Chloracetyl auf Salicylwasserstoff.

Von

Dr. **Edm. Schüler**,

Assistent am chemischen Laboratorio in Zürich.

Die Cumarinsäure scheint in einem ähnlichen Verhältniss zum Salicylwasserstoff und zur Salicylsäure zu stehen, wie die Zimmtsäure zum Benzoylwasserstoff und zur Benzoësäure, denn beide erleiden durch schmelzendes Kali eine ganz ähnliche Zersetzung. Die Zimmtsäure verwandelt sich dadurch in Benzoësäure, die Cumarinsäure in Salicylsäure; in beiden Fällen tritt die Gruppe C_4H_2 aus dem ursprünglichen Körper aus, und wird unter Wasserstoffentwickelung in Essigsäure oder andere Produkte verwandelt. Es stand daher zu erwarten, dass sich die Cumarinsäure auf ähnliche Weise künstlich aus dem Salicylwasserstoff werde darstellen lassen, wie die Zimmtsäure aus dem Bittermandelöl, und zwar nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_4\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Salicylwasserst.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\}}_{\text{Chloracetyl.}} = HCl + \underbrace{C_{18}H_8C_6}_{\text{Cumarinsäure.}}.$$

Sobald mir Bertagnini's*) interessante Mittheilung über die künstliche Bildung der Zimmtsäure bekannt geworden war, unternahm ich es sogleich, auf dem angedeuteten Wege die Cumarinsäure darzustellen, ich sah mich indess in meinen Erwartungen völlig getäuscht, denn statt der obigen Reaction trat eine durchaus verschiedene ein.

Zur Darstellung von reinem Salicylwasserstoff wurde das rohe, durch Oxydation von Salicin erhaltene Produkt mit einer concentrirten Lösung von zweifach schwefelsaurem Natron geschüttelt, die entstandene krystallinische

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. C, 125.

Verbindung gepresst, einige Male mit Weingeist zum Brei angerieben und wieder gepresst. Es gelang nicht mittelst der Alkalien reinen Salicylwasserstoff aus dieser Verbindung abzuscheiden; schon ein geringer Zusatz veranlasste eine gelbe Färbung, die auch durch Rectification nicht beseitigt werden konnte. Es wurde daher die Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen, das völlig farblose Destillat gesammelt, und zur Entfernung von schwefliger Säure unter bisweiligem Erhitzen in den luftleeren Raum neben Bleisuperoxyd gestellt. Die schweflige Säure liess sich aber auf diese Weise nur partiell austreiben, und ich muss annehmen, dass wenigstens ein Theil derselben nicht bloss vom Salicylwasserstoff absorbirt, sondern wirklich gebunden ist. — Sehr leicht gelang mir dagegen die Reindarstellung, indem ich nach Zersetzung der krystallinischen Verbindung durch Schwefelsäure so viel chromsaures Kali zusetzte, bis der Geruch nach schwefliger Säure eben verschwunden war, dann eine Destillation vornahm, und den vom mitübergegangenen Wasser getrennten Salicylwasserstoff mittelst Chlorcalcium entwässerte und im Wasserstoffstrome rectificirte. So gereinigt konnte das Präparat geraume Zeit am Licht aufbewahrt werden, ohne dass eine merkliche Färbung eintrat.

Beim Vermischen des Salicylwasserstoffs mit Chloracetyl, das, beiläufig bemerkt, nur einmal rectificirt und etwa ein Jahr lang im zugeschmolzenen Glasrohr aufbewahrt worden war, trat alsbald eine lebhafte Reaction ein. Die Mischung erhitzte sich, es entwickelte sich eine reichliche Menge Chlorwasserstoff, und nachdem so viel Chloracetyl zugesetzt war, dass keine weitere Einwirkung mehr stattfand, erstarrte beim Erkalten der Inhalt des Gefässes zu einer aus langen glänzenden Krystallnadeln bestehenden Masse. Die Verbindung wurde durch Waschen mit Wasser von überschüssigem Chloracetyl und Chlorwasserstoff befreit, und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist in zolllangen, blendendweissen Prisnen erhalten.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung

wurde mit gekörntem Kupferoxyd unter Anwendung von Sauerstoff ausgeführt.

I. 0,359 Grm. gaben 0,151 Grm. Wasser und 0,964 Grm. Kohlensäure.

II. 0,357 Grm. gaben 0,150 Grm. Wasser und 0,959 Grm. Kohlensäure.

Es berechnet sich daraus die folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.	Mittel.
Kohlenstoff	73,24	73,26	73,25
Wasserstoff	4,67	4,67	4,67
Sauerstoff	22,09	22,07	22,08
	100,00	100,00	100,00

Am einfachsten lassen sich die Resultate dieser beiden sehr genau übereinstimmenden Analysen durch die Formel $C_{18}H_7O_4$ ausdrücken; sie führt zu folgenden Verhältnissen:

		Berechnet.		Gefunden.
18 Aeq.	Kohlenstoff	108	73,47	73,25
7 „	Wasserstoff	7	4,76	4,67
4 „	Sauerstoff	32	21,78	22,08
		147	100,00	100,00

Diese Formel oder auch ein Multiplum derselben lässt sich aber nicht durch eine einfache Reaction zwischen Chloracetyl und Salicylwasserstoff erklären, und es lag daher die Vermuthung nahe, dass die verbrannte Substanz nicht völlig rein gewesen, und dass die richtige Formel für die Verbindung $C_{18}H_6O_4$ sein müsse. In diesem Falle war die Reaction durch folgende Gleichung ausdrückbar:

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_4\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\} = HCl + 2HO + C_{18}H_6O_4.$$

Um hierüber in's Klare zu kommen, wurde eine Reinigung versucht, indem der Körper anhaltend mit Kalilauge, worin er sich nicht löst, gekocht wurde, hernach wurde er mehrfach aus Weingeist umkrystallisirt, und vor der Analyse bei 100° getrocknet. Die Eigenschaften waren ganz dieselben geblieben.

III. 0,329 Grm. gaben 0,138 Grm. Wasser und 0,8845 Grm. Kohlensäure; oder in Procenten:

Kohlenstoff	73,32
Wasserstoff	4,66
Sauerstoff	22,03
	100,00

Das Resultat der Analyse stimmt zu genau mit den früheren überein, und weicht allzusehr von der Formel $C_{18}H_6O_4$ ab (welche nur 4,11 p. C. Wasserstoff fordert), als dass dieselbe ohne Weiteres als richtig hätte angenommen werden dürfen. Ich beschloss daher, die Spaltungsprodukte des Körpers zu studiren, und suchte eine grössere Menge desselben für diesen Zweck darzustellen. — Das dabei in Anwendung kommende Chloracetyl wurde aus geschmolzenem essigsauren Natron mittelst Phosphorchlorid bereitet, und durch wiederholte Rectificationen sorgfältig gereinigt. Es hatte den richtigen Siedepunkt.

Dieses reine Chloracetyl zeigte sich aber ohne alle Einwirkung auf Salicylwasserstoff. Als ich die Reaction durch Zusatz von einem Tropfen Wasser einzuleiten suchte, färbte sich die Mischung grünlich und ging dann durch roth in dunkelbraun über. Auf weiterem Zusatz von Wasser oder Kalilauge schied sich jetzt der veränderte Salicylwasserstoff als braune harzige Masse ab, aus der durch siedenden Weingeist nichts Krystallinisches ausgezogen werden konnte. Ich schmolz darauf Chloracetyl und Salicylwasserstoff zu gleichen Aequivalenten in ein Glasrohr ein, und erhitzte längere Zeit im Wasserbade. Beim Oeffnen des Rohrs entwich ein starker Strom von Salzsäure, und der ganze Inhalt desselben war in eine braune schmierige Masse verwandelt, nach deren Behandlung mit Natronlauge ebenfalls mit Weingeist nichts ausgezogen werden konnte. — Als ich endlich eine Mischung beider Substanzen in einem Apparat, der das Zurückfliessen des Chloracetyls gestattete, einige Zeit ganz gelinde erhitzte, gelangte ich eben so wenig zu einem günstigen Resultat; die Wirkung war dieselhe, wie bei den vorhergehenden Versuchen.

Ich versuchte nun das Verhalten eines unreinen Chloracetyls, und wandte dabei die zuletzt übergegangenen

Portionen mit höherem Siedepunkte an. In der That wurde bei einem dieser Versuche, als hernach ein Tropfen Ammoniak zugesetzt wurde, der fragliche Körper wieder erhalten.

Die Resultate der Analyse weisen auf eine Zuführung von Wasserstoff, oder was dasselbe ist, auf eine Sauerstoffentziehung hin, die am wahrscheinlichsten durch Mitwirkung von Phosphorchlorür, und zwar nach folgender Gleichung statthaben konnte:

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_4\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + PCl_3 = PCl_3O_2 + 2HCl + 2HO + C_{36}H_{14}O_8.$$

Es wurden daher zu einer Mischung von Salicylwasserstoff und reinem Chloracetyl einige Tropfen Phosphorchlorür gesetzt. Die Reaction war äusserst lebhaft; es trat Erhitzung ein, es entwickelte sich eine reichliche Menge Chlorwasserstoff, und beim Erkalten erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einer weissen Krystallmasse, genau so wie bei den ersten Versuchen. Auch wichen die Krystalle in ihren Eigenschaften nicht im Mindesten von den früher erhaltenen ab. Bei Wiederholung des Versuchs blieb das Resultat immer dasselbe.

Aehnlich wie Phosphorchlorür, nur ungleich langsamer wirkte die phosphorige Säure, so dass, wenn auf Zusatz von Phosphorchlorür die Bildung der Krystalle fast augenblicklich vor sich ging, bei Anwendung von phosphoriger Säure der Körper erst dann in Krystallen anschoss, wenn man die Mischung auf einem Uhrglase langsam verdunsten liess; es sonderten sich dann erst ölförmige Tropfen ab, die aber bald zu sternförmig gruppirten Krystallen erstarrten. Die Reaction ist hier genau dieselbe wie früher, nur entsteht dabei statt des Phosphoroxychlorids Phosphorsäure.

Um zu beweisen, dass die unter Anwendung von Phosphorchlorür erhaltenen Krystalle in der That dieselben sind, wie die früher dargestellten, habe ich sie nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist und Trocknen der Analyse unterworfen.

IV. 0,252 Grm. gaben 0,116 Grm. Wasser und 0,679 Kohlensäure.

In Procenten:

Kohlenstoff	73,49
Wasserstoff	4,67
Sauerstoff	21,84
	100,00

Die Zusammensetzung der von mir erhaltenen krystallinischen Verbindung muss somit durch die empirische Formel $C_{36}H_{14}O_8$ ausgedrückt, und für ihre Bildung die oben mitgetheilte Gleichung als richtig angenommen werden. — Versuch und Rechnung stimmen hinreichend überein, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht:

	Berechnet.		I.	II.	III.	IV.
36 Aeq. Kohlenstoff	216	73,47	73,24	73 26	73,32	73,49
14 „ Wasserstoff	14	4,76	4,67	4,67	4,66	4,67
8 „ Sauerstoff	64	21,77	22,09	22,07	22,02	21,84
	294	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Es scheint mir nicht am Platze, schon jetzt eine Ansicht über die rationelle Constitution dieses Körpers auszusprechen; es ist durchaus erforderlich, dass zuvor das Verhalten des Phosphorchlorürs gegen Salicylwasserstoff und gegen Chloracetyl genau geprüft werde, denn die Reduction könnte sowohl den ersteren wie das letztere betroffen haben. Bei einem vorläufigen Versuch schien Salicylwasserstoff nicht verändert zu werden, beim Vermischen von Phosphorchlorür mit Chloracetyl war dagegen eine schwache Gasentwickelung wahrzunehmen und die Anfangs getrennten Schichten vereinigten sich. — Nur um die Abstammung des Körpers anzudeuten, werde ich ihn vorläufig Aceto-Salicyl nennen.

Das Aceto-Salicyl krystallisirt beim langsamen Erkalten der weingeistigen Lösung in blendend weissen, oft zolllangen Prismen, die bei längerem Erhitzen auf 110° nur sehr unbedeutend an Gewicht verlieren, bei 130° schmelzen und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren. Beim stärkeren Erhitzen scheint keine Zersetzung einzutreten, die geschmolzenen Tropfen steigen an der Glaswand in die Höhe und werden alsbald wieder krystallinisch.

In Wasser ist das Aceto-Salicyl ganz unlöslich, von kaltem Weingeist wird es nur in geringer Menge aufge-

nommen, siedender Weingeist und kalter Aether lösen es reichlich. Die weingeistige Lösung giebt auf Zusatz von Eisenchlorid nicht die Reaction des Salicylwasserstoffs. Kali, Natron und Ammoniak wirken auf die Krystalle nicht im Mindesten ein; im unreinen Zustande werden sie davon gelb gefärbt. Von weingeistiger Kalilösung werden sie aufgenommen, scheiden sich aber auf Zusatz von Wasser unverändert wieder ab. Verdünnte Mineralsäuren, concentrirte Salzsäure und Essigsäure, verhalten sich völlig indifferent; beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure erfolgt dagegen Lösung unter Entwickelung des Geruchs nach Salicylwasserstoff, und sättigt man die Säure durch Kreide oder kohlensauren Baryt, so erhält man ein Filtrat, das durch Eisenchlorid prachtvoll violett gefärbt wird. Eben so wie concentrirte Schwefelsäure wirkt eine concentrirte Lösung von Chlorzink bei längerem Kochen. Durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure entsteht Pikrinsäure; durch Oxydation mittelst chromsauren Kalis und Schwefelsäure Salicylwasserstoff. Bleisuperoxyd ist ohne Einwirkung. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure und chlorsaurem Kali werden die Krystalle nur langsam angegriffen, verwandeln sich aber allmählich in eine gelbe harzige, nach gechlortem Chinon riechende Masse, die sich in siedendem Weingeist auflöst, und sich zum Theil in Form blassgelber Warzen wieder absetzt. Sie waren nicht Chloranil, wurden durch schweflige Säure, Ammoniak und Kali nicht verändert, und schmolzen im Glasrohr zu ölförmigen Tropfen, ohne dass Sublimation von irisirenden Blättchen zu bemerken war. Von Phosphorchlorür wird das Aceto-Salicyl nicht weiter verändert.

Bis dahin war meine Untersuchung vorgeschritten, und es war nur noch mein Wunsch, vor Mittheilung derselben die Einwirkung des Phosphorchlorürs auf Salicylwasserstoff und Chloracetyl näher zu prüfen, um einige Anhaltspunkte über die Constitution des Aceto-Salicyls zu

gewinnen, als mir eine Abhandlung von Cahours*), der sich mit demselben Gegenstand beschäftigt hatte, zu Gesicht kam. Er ist dabei zu einem so abweichenden Resultat gelangt, dass ich glaubte, meine Beobachtungen nicht länger zurückhalten zu dürfen, und behalte mir daher nur vor, meine Arbeit in der angedeuteten Richtung weiter zu vervollständigen.

Nach Cahours soll die Reaction des Chloracetyls auf Salicylwasserstoff wirklich nach dem im Eingange mitgetheilten Schema stattfinden, und ein allerdings nicht saurer aber mit der Cumarinsäure gleich zusammengesetzter Körper entstehen, den er ebenfalls Aceto-Salicyl nennt. Er leitet die Zusammensetzung aus 2 Analysen ab, die mit den meinigen nicht im Entferntesten übereinstimmen. Zur Vergleichung stelle ich sie mit dem Mittel aus meinen 4 Analysen zusammen:

	Cahours.		Schüler.
Kohlenstoff	65,91	65,72	73,33
Wasserstoff	4,81	4,89	4,67
Sauerstoff	29,28	29,39	22,00
	100,00	100,00	100,00

Cahours' Darstellung wich von der meinigen nicht ab, und die Eigenschaften stimmen so vollständig mit dem von mir erhaltenen Aceto-Salicyl überein, dass ich beide Körper für identisch halten muss. Wahrscheinlich hat auch Cahours mit einem unreinem Chloracetyl gearbeitet.

Ich kann zwar nicht annehmen, dass so ein ausgezeichneter Analytiker wie Cahours so gänzlich abweichende Analysen liefern kann; es ist indess möglich, dass dieselben nicht von ihm selbst ausgeführt und anderen Händen anvertraut worden sind. Wenigstens kann ich mir gegenwärtig nur auf diese Weise die grosse Abweichung erklären.

*) Dies. Journ. LXXI, 337.

XXXIX.
Notizen.

1) *Die Bestimmung des Chlors, Broms und Jods*

gelingt nach F. Pisani (*Compt. rend.* 1857. *t. XLIV.* (*No.* 7.) *p.* 352) auf folgende Weise:

Bestimmung des Chlors. Nachdem man die Auflösung der zu untersuchenden Chlorverbindung mit reiner Salpetersäure schwach angesäuert hat, fügt man zu derselben eine bekannte Menge einer titrirten salpetersauren Silberlösung in geringem Ueberschuss (etwa 2—3 Milligrm. in Ueberschuss), filtrirt das Chlorsilber ab und wäscht dieses sorgfältig aus. In der Flüssigkeit wird nun die Menge des angewendeten Ueberschusses an Silber bestimmt und durch Differenz die Menge des vorhandenen Chlors gefunden. Diese Bestimmung führt der Verf. mittelst Jodstärke aus, welche noch $^1/_{10}$ Milligrm. überschüssig angewendetes Silber anzeigt. Diese Chlorbestimmung giebt sehr genaue Resultate und macht kein Wägen nothwendig.

Bestimmung des Broms. Geschieht ganz auf dieselbe Weise.

Bestimmung des Jods. Dasselbe kann ebenso wie das Chlor oder Brom, einfacher aber auf folgende Art bestimmt werden:

Zu der jodhaltigen Flüssigkeit setzt man einige Tropfen lösliche Jodstärke, so dass dieselbe eine schwach blaue Färbung erhält und fügt nun tropfenweise die titrirte Silberlösung zu, bis die Jodstärke entfärbt ist, was erst nach vollständiger Fällung alles Jods des alkalischen Jodürs eintritt. Aus der verbrauchten Silberlösung berechnet man die Menge des Jods. Will man noch genauer verfahren, so kann man vorher die Menge des Silbers bestimmen, welche zur Entfärbung der Jodstärke erforderlich ist, und zu der zu analysirenden Flüssigkeit $^1/_2$ C. C. einer Normallösung von Jodstärke setzen.

Bestimmung des Jods und des Broms. Man fällt beide Körper durch eine bekannte Menge Silberlösung in ge-

ngem Ueberschuss, filtrirt ab, wäscht aus und wägt das hlorsilber plus Bromsilber. In der abfiltrirten Flüssigkeit estimmt man mit Jodstärke die Menge des überschüssig ngewendeten Silbers und erhält durch Differenz bis fast uf $^1/_{10}$ Milligrm. genau die Menge des Silbers, welche mit hlor und Brom verbunden ist. Da man das Gewicht des hlor- und Bromsilbers, sowie des darin enthaltenen Silbers ennt, so kann man durch Rechnung das Gewicht des hlors und des Broms finden.

Bestimmung des Broms und Jods. Auf dieselbe Weise.

Bestimmung des Chlors und Jods. Ebenfalls auf diese Veise', einfacher aber und ohne dass eine Wägung nothvendig ist, auf folgende Art: Man fügt zur Lösung, welche hlor und Jod enthält, einige Tropfen löslicher Jodstärke md bestimmt das Jod wie oben, d. h. man hört mit dem usatz der Silberlösung auf, so wie die Jodstärke sich entärbt. Die angewandte Menge der Silberlösung entspricht enau dem Gehalt an Jod, denn die Jodstärke entfärbt ich vor der Fällung des Chlors. Um nun das Chlor zu estimmen, setzt man aufs Neue Silberlösung bis zum geingen Ueberschuss zu, filtrirt ab und bestimmt im Filtrat en angewendeten Silberüberschuss. Aus der Differenz rgiebt sich die mit dem Chlor verbundene Menge des ilbers resp. das Gewicht an Chlor. Diese Bestimmung t sehr rasch ausgeführt und giebt die genauesten Reultate.

Bestimmung des Chlors, Broms und Jods. Man theilt ie Flüssigkeit in 2 Theile: zu dem einen Theil setzt man ine bekannte Menge Silberlösung in Ueberschuss, filtrirt, äscht aus und wägt den Niederschlag von Chlor-, Bromnd Jodsilber. Im Filtrat wird mittelst Jodstärke der Silerüberschuss bestimmt, woraus sich die Menge des Silbers rgiebt, die mit den drei Metalloïden verbunden ist.

Aus dem andern Theil der Flüssigkeit entfernt man as Jod durch salpetersaures Palladiumoxydul, filtrirt und illt aus dem Filtrat das Palladium aus. Das in diesem 'iltrat zurückbleibende Chlor und Brom wird dann wie ben beschrieben bestimmt. Nur ist es unnütz im letzeren Falle das Gewicht des Chlor- und Bromsilbers zu

bestimmen, denn da man das Jod durch die Differenz zwischen dem Gewicht des mit dem Chlor, Brom und Jod einerseits verbundenen Silbers und dem des andererseits mit Chlor und Brom verbundenen kennt, so kennt man auch das Gewicht des Jodsilbers und es genügt, dieses abzuziehen vom zuerst erhaltenen Gewicht, um das des Chlor- und Bromsilbers zu erhalten.

---

2) *Die flüchtigen Basen und Säuren im peruanischen Guano.*

Da man den eigenthümlichen Geruch des Guanos hauptsächlich auf Rechnung flüchtiger Basen setzt, so hat C. Lucius sich davon zu überzeugen versucht (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, 105) und einen Guano von 14,0 p. C. Stickstoffgehalt mit $^1/_3$ — $^1/_2$ seines Gewichts Kalkhydrat der Destillation unterworfen. Die entweichenden Produkte wurden in Salzsäure gesammelt, die Lösung abgedampft, die ausgeschiedenen Parthien Salmiak entfernt und die letzte Mutterlauge zur Trockne verdampft und mit 85procentigem Weingeist ausgezogen. Dieser Auszug, von seinem Alkohol befreit, würde zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol behandelt und diese Lösung wieder verdunstet. Die rückständige Salzmasse zerfloss theilweis und die wässerige Lösung des Zerflossenen gab mit Platinchlorid schliesslich gelbe Blättchen von Häringsgeruch, die bei 170—180° schmolzen und salzsaures Dimethylamin-Platinchlorid zu sein schienen, den sie enthielten

			Berechnet.
Platin	39,48	39,21	39,37
Chlor	42,84		42,32

Der bemerkbarste Geruch aber trat erst auf, wenn die mit Kalk destillirte Guanomasse mit Schwefelsäure übersättigt wurde, schien also einer flüchtigen Säure anzugehören. Um diese aufzufinden, wurden nach und nach 12 Pfd. Guano mit 2 Pfd. Schwefelsäure und der angemessenen Menge Wasser destillirt und aus dem Destillat die Barytsalze dargestellt. Diese bestanden aus vorwaltend essigsaurem, nachweisbarem propionsauren Baryt und

Spuren von ameisensaurem, vielleicht auch von butter- und valeriansaurem.

Auch zeigte sich bei der Destillation des Guanos mit Schwefelsäure eine ölige Substanz von aromatischem und moderartigen Geruch, die auf dem Destillate schwamm, an der Luft sich bräunte und in Aether und Alkohol löslich war.

Der Verf. schreibt den eigenthümlichen Geruch des Guanos ausser dem Ammoniak, dem Dimethylamin und dem propionsauren Ammoniak, auch dem zuletzt erwähnten ölartigen Körper zu. O. Hesse (s. dies. Journ. LXX, 60) hält eine der Buttersäure ähnliche Säure für die Hauptursache des Geruchs.

---

3) *Darstellung des Triäthylamins.*

Auf dieselbe Art, wie nach Wurtz das Aethylamin dargestellt wird, kann nach A. W. Hofmann (Chem. Gaz. 1857. No. 355. p. 296) das Triäthylamin gewonnen werden, wenn an der Stelle von Kalihydrat Aetherkali genommen wird. Die Reaction geht so von Statten:

$$C_4H_5O\dot{C}y \text{ und } 2\dot{K}C_4H_5O = 2\dot{K}\ddot{C} \text{ und } C_{12}H_{15}N.$$

Man digerirt während einiger Stunden bei mässiger Temperatur das Gemenge von cyansaurem Aether und dem mit Natrium oder Kalium gesättigten absoluten Alkohol und destillirt nachher auf dem Sandbad ab. Das stark alkalische Destillat wird mit Salzsäure zur Trockne verdampft und mit Kali zersetzt. Durch die Analyse des Platindoppelsalzes und dessen Eigenschaften wurde die Identität des Triäthylamins ausser Zweifel gesetzt.

Diese Methode wird sich zur Gswinnung analoger Verbindungen wohl geeignet zeigen, aber sie bietet einige Unannehmlichkeiten in der leichten Zersetzbarkeit des Aetheralkalis schon bei verhältnissmässig niedrigen Temperaturen dar.

---

4) *Zur Geschichte des Thialdins.*

In der Absicht, die Stellung des Thialdins in der Kathegorie der stickstoffhaltigen Basen zu erforschen, hat A. W. Hofmann (Chem. Gaz. 1857. No. 355. p. 298) einige bemerkenswerthe Thatsachen beobachtet.

Wenn Thialdin mit in Aether gelöstem Jodmethyl eine Zeitlang stehen gelassen wird, so scheiden sich Krystalle aus, welche das Jodid einer methylirten Base sind und die Zusammensetzung $C_{14}H_{16}NS_4J$ haben. Es hat sich also einfach das Jodmethyl mit dem Thialdin zu gleichen Aequivalenten vereinigt. Das Verhalten dieses Jodids gleicht dem des Teträthylammoniums: ist unlöslich in Aether, löslich in Alkohol, in Wasser mit saurer Reaction und daraus durch Kali unverändert wieder fällbar.

Durch Behandlung mit Silberoxyd bildet sich zwar unter Ausscheidung von Jodsilber eine alkalische Flüssigkeit, aber auch sehr schnell Schwefelsilber, Aldehyd und Ammoniak und es lässt sich daher nicht sicher entscheiden, ob auch eine jedenfalls nur sehr unbeständige Ammoniumbase sich gebildet hatte.

Demnach gehört das Thialdin zu den sogenannten Nitrilbasen und es bleibt vorläufig dahingestellt, ob die Gruppe $C_{12}H_{13}S_4$ einheitlich 3 Atome Wasserstoff ersetzt, oder ob die Atome in drei andere Gruppen zerfallen, von welchen jede je 1 Atom Wasserstoff vertritt.

Da nach Wöhler und Liebig durch salpetersaures Silberoxyd das Thialdin allen Stickstoff in der Form von Ammoniak verliert, so wäre dies auch bei der methylirten Base zu erwarten gewesen. Aber ausser beträchtlichen Mengen Ammoniak enthielt die Flüssigkeit auch eine nicht flüchtige Base. Es lag nahe, diese nach Gössmann's Mittheilungen (s. dies. Journ. LXIII, 190) für ein methylirtes Leucin zu halten. Indess sie war nur Tetramethylammonium, wie sich aus der Analyse des Gold- und Platin-doppelsalzes ergab, und die Zersetzung hatte demnach so statt gefunden:

$$4.C_{14}H_{16}NS_4J, 20\dot{A}g \text{ und } 2\dot{H} = 4AgJ, 16AgS, 12C_4H_4O_2, 3NH_3 \text{ und } C_8H_{12}NO\dot{H}.$$

Die Abwesenheit des Leucins veranlasste den Verf. zu Versuchen mit reinem Thialdin nach Gössmann's Vorgang und er kam zu dem Resultat, dass bei der Einwirkung des Silberoxyds sich auch nicht die leiseste Spur von Leucin bildet, sondern nur Aldehyd, Essigsäure und Ammoniak.

Der krystallinische Köper, der durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Amylamin entsteht, und von dem Wagner (dies. Journ. LXI, 505) vermuthet, er könne Thialdin sein, ist durchaus davon verschieden, wie schon die oberflächlichste Vergleichung beider lehrt.

---

5) *Ueber das Codeïn.*

Die widersprechenden Angaben über die medicinische Wirksamkeit des Codeïns zu prüfen, hat E. Robiquet (Journ. d. Pharm. XXXI, p. 10) einige Versuche angestellt und ist zu folgendem Ergebniss gelangt:

Die Abweichungen in der verabreichten Dosis erklären die verschiedenen Angaben über die Wirkung. Wird das Alkaloid in grosser Quantität genommen d. h. in Betrag von 0,15—0,20 Grm., so verursacht es einen schweren trunkenen Schlaf, nach dessen Aufhören das Gefühl der Betäubung bis zur völligen Unfähigkeit der Selbstbestimmung fortdauert und in 5 Fällen bewirkte es einmal Ekel und Erbrechen.

Giebt man dagegen nur Dosen von 0,020—0,030 Milligrammen, so stellt sich nur ein Gefühl der Behaglichkeit und Ruhe ein und zwar am entschiedensten bei den reizbarsten Personen. Der Schlaf ist süss und friedlich und beim Erwachen erscheint der Kranke verjüngt.

Ohne die grösste Unvorsichtigkeit und Besorgniss vor ernsten Zufällen kann innerhalb eines Tages keine stärkere Dose als 0,20 Centigrm. gereicht werden und darum schlägt der Verf. vor, den Syrup, mit welchem in Frankreich gewöhnlich das Codeïn administrirt zu werden pflegt, so abzustimmen, dass jedes Grm. desselben nur 0,001 Grm. enthält.

Die Verfälschung, welcher das Codeïn zufolge seines hohen Preises ausgesetzt ist, war bisher Candiszucker, und der Verf. schlägt als bestes Erkennungsmittel desselben das Polarisationsverfahren vor, und zwar am bequemsten genau folgendes: man löse genau 0,50 Grm. des Alkaloids in 100 C. C. Weingeist von wenigstens 56 p. C. und untersucht im Soleilschen Sacharimeter unbekümmert um die Temperatur der Ablenkung bis zur Uebergangsfarbe. War das Alkaloid reines Codeïn, so beträgt die Drehung der Polarisationsebene nach links 11°, oder auch 30° im sogenannten Diabetometer (?).

---

6) *Zusammensetzung des Pikrolichenins.*

Die von Alms (Ann. d. Pharm. I, 61) aus den auf Eichen- und Buchenrinde wachsenden Flechten *Variolaria amara* extrahirte bittere Substanz, welche er Pikrolichenin genannt hat, ist von Dr. A. Vogel jun. (Neues Repertor. für Pharm. VI, 289) von Neuem dargestellt und analysirt.

Der Alkohol, mit welchem man auszieht, darf nicht zu lange mit der Flechte in Berührung bleiben, sonst erhält man statt Krystalle eine braune amorphe Masse.

Das Pikrolichenin bildet kleine glänzende Rhombenoktaëder mit den schon von Alms beschriebenen Eigenschaften. Die Analyse desselben, von Wuth ausgeführt, gab für 100 Th. die Zahlen

C	55,70	46,00
H	7,94	7,63

Diese stimmen sehr nahe mit der Zusammensetzung des von Quevenne analysirten Senegins (Polygalasäure) überein.

Aus den obigen Zahlen lässt sich die Formel $C_{36}H_5O_{24}$ entwickeln, welche verlangt

C	55,38
H	7,70
O	36,92

Die Substanz war völlig wasserfrei. Ob sie vorher getrocknet war, und bei welcher Temperatur, ist nicht angegeben.

XL.
Ueber die Absorption des Wasserdampfes durch die Ackererde.

Von
Prof. v. Babo.

In der in Nr. 17 u. 18 der Berichte über d. Verhandl. d. Gesellsch. f. Bef. d. Naturw. in Freiburg veröffentlichten Abhandlung über die Spannkraft des sich aus Salzlösungen entwickelnden Wasserdampfes habe ich darauf hingewiesen, dass auch die Salze des Bodens eine verdichtende Wirkung auf den in der Atmosphäre enthaltenen Wasserdampf äussern müssten.

Die in der letzten Zeit von Liebig in der „Allgemeinen Zeitung" erschienenen Briefe über die Absorption von Salzen durch die Ackererde veranlassten mich, über den in der angeführten Abhandlung berührten Gegenstand einige Versuche anzustellen, deren Resultate mich so sehr überraschten, dass ich nicht anstehe, sie hier jetzt schon zu veröffentlichen, um auch Andere auf eine Erscheinung aufmerksam zu machen, welche, wie ich glaube, eine allgemeinere Untersuchung verdient.

Die zu beschreibenden Versuche wurden bis jezt nur mit einem leichten humusarmen Sandboden des hiesigen botanischen Gartens und einer humusreichen Topferde von da angestellt; da sich aber beide im Wesentlichen gleich verhalten, so zweifle ich nicht, dass die beobachteten Erscheinungen auch bei anderen Bodenarten eintreten werden.

Trocknet man den durch Sieben von Wurzeln und Steinen befreiten Boden bei einer Temperatur von etwa 35—40° C., so erhält er die Eigenschaft, einer begrenzten Menge feuchter Luft den Wasserdampf fast so vollständig zu entziehen, als dies die Schwefelsäure, das Chlorcalcium oder das Chlorzink thun.

Bringt man nämlich 50 Grm. der in einem luftdicht verschlossenen Kolben erkalteten Ackererde in eine Flasche,

welche mit Feuchtigkeit bei 20° vollständig gesättigte Luft enthält, deren Thaupunkt also nach der in der oben angeführten Abhandlung beschriebenen Methode bestimmt, bei 20° liegt (wobei man nur darauf zu achten hat, dass die Flasche kein tropfbar flüssiges Wasser enthält) und lässt die Flasche verschlossen etwa $^1/_4$ Stunde ruhig stehen, so ist die Luft darin so sehr ausgetrocknet, dass man auch bei einer Temperatur von — 8—10° auf dem hineingebrachten Psychrometer keinen Thaubeschlag hervorzubringen im Stande ist. Die Spannkraft des Wasserdampfes der Luft ist also von 17 Millim. auf weniger als 2 Millim. herabgedrückt. Bringt man dagegen den gleichen Boden einige Stunden unter eine Glocke in Luft von der gleichen Temperatur, die man durch einen darin befindlichen befeuchteten Schwamm beständig mit Wasserdampf gesättigt erhält, so hat sie die angeführte Eigenschaft gänzlich verloren. Die getrocknete Ackererde muss demnach aus jeder Luft von 20°, welche Wasserdampf von mehr als 2 Millim. Spannkraft enthält, so lange Wasserdampf aufnehmen, bis sich ein Gleichgewichtszustand zwischen der Spannkraft des in der Luft enthaltenen Wasserdampfes und der durch die Aufnahme von Wasser verminderten Anziehung des Bodens zum Wasser hergestellt hat. Indem nämlich die Erde Wasserdampf verdichtet, verliert sie allmählich die absorbirende Kraft in der Art, dass sie die Spannkraft des in der Luft enthaltenen Wasserdampfes nicht mehr von 17 Millim. auf 2, sondern um einen viel geringeren Bruchtheil vermindert.

Lässt man dieselbe Erde in einer weniger feuchten Luft, deren Wasserdampf z. B. bei einer Temperatur von 20° eine Spannkraft von 10 Mill. besitzt, deren Thaupunkt also bei 12° liegt, einige Stunden liegen, so hat sich die Anziehung zwischen Wasserdampf und Erde und die Spannkraft des Wasserdampfes durch Luft vollständig ausgeglichen, wenn nur eine so grosse Luftmasse mit dem Boden in Berührung war, dass das aufgenommene Wasser den Gehalt der Luft an Dampf nicht bedeutend änderte.

Stellt man dann mit dieser Erde den oben beschriebenen Versuchen ähnliche an, d. h. bringt man einen Theil

derselben in eine Flasche, welche feuchte Luft, einen anderen Theil in eine zweite, welche durch Schwefelsäure getrocknete Luft enthält, so findet man nach einiger Zeit die Spannkraft des Wasserdampfes in beiden Flaschen gleich. An die trockene Luft hat die Erde so viel Feuchtigkeit abgegeben, aus der feuchten so viel aufgenommen bis die Spannkraft des Dampfes in beiden Fällen die der Luft war, aus der der Boden vorher seine Feuchtigkeit aufgenommen hatte. Im oben angenommenen Fall liegt ihr Thaupunkt bei 12°.

In gleicher Weise entzieht ein durch Schwefelsäure getrockneter Luftstrom dem Boden auch bei einer Temperatur von 16—20° so viel Wasser, dass diese Erde den Thaupunkt der Luft von 20° bis auf — 6 bis 8° herabzudrücken vermag.

Wo also Luft, welche mit Wasserdampf bis zu einem gewissen Sättigungsgrad beladen ist, mit Erde bis zur Ausgleichung in Berührung war, nimmt diese aus Luft, welche Wasserdampf von anderer Spannkraft enthält, entweder diese auf oder giebt Wasserdampf ab, bis das Gleichgewicht hergestellt ist.

Diese Vorgänge sind von einer anderen, wie es mir scheint, eben so wichtigen Erscheinung begleitet.

Bringt man nämlich die wie oben getrocknete Erde in einem frei hängenden Papierfilter unter eine Glasglocke, deren Wandungen man stark mit Wasser befeuchtet hat, um die darunter befindliche Luft mit Wasserdampf gesättigt zu erhalten und befestigt in dem Filter die Kugel eines Thermometers, so sieht man dieses im Verlauf einer halben Stunde sehr bedeutend steigen. Das Gelingen des Versuchs hängt nur davon ab, dass man die getrocknete Erde möglichst schnell in die feuchte Luft bringt. In der oben erwähnten humusreichen Erde stieg die Temperatur von 20 auf 31°, in der humusarmen auf 27° und diese Temperatur erhielt sich über eine Stunde, nach der sie allmählich auf die der Umgebung herabsank. Auch als man Erde, die durch theilweise gesättigte Luft von 20° und 12° Thaupunkt ausgetrocknet war, in die mit Wasserdampf gesättigte Luft von 20° brachte, stieg die Temperatur um

2—3°. Die Erklärung dieser Erscheinungen ergiebt sich aus den in der oben erwähnten Abhandlung besprochenen Thatsachen. Die Erde verhält sich wie eine Salzlösung. Indem sie den Wasserdampf vom Maximum der Spannkraft verdichtet, wie eine Vergrösserung des darauf lastenden Druckes, zwingt sie diesen, seine latente Wärme an die Umgebung abzugeben und die Temperaturerhöhung muss, abgesehen von der Wärmeabgabe, von der Menge und specifischen Wärme des zu erwärmenden Bodens einestheils und der Quantität des in einer bestimmten Zeit verdichteten Wasserdampfes und dessen latenter Wärme anderntheils abhängig sein. Dass sich die einzelnen Bodenarten verschieden verhalten müssen, geht daraus hervor.

Die Aufnahme von Wasserdampf durch den Boden nach dem oben beschriebenen Gesetz ist stets von Wärmeentwickelung, die Abgabe von Wasserdampf von Erkältung begleitet.

Dass die beschriebenen Erscheinungen auf die Vegetation einen Einfluss äussern, ist einleuchtend. Treten die hervorgehobenen Extreme auch nur selten ein, so sind die dazwischen liegenden Fälle um so häufiger.

Wo in einem heissen Sommer die Oberfläche des Bodens austrocknet, ohne dass der Ersatz der Feuchtigkeit aus tieferen Erdschichten durch Capillarität stattfinden kann, liefert die Anziehung des Bodens zu dem gasförmigen Wasser das Mittel zur Erhaltung der Vegetation.

Der zu verdichtende Wasserdampf wird aber durch zwei Quellen geliefert. Eines Theils sinkt während der Nacht die Temperatur der Luft. Die Spannkraft ihres Wasserdampfes wird erniedrigt und auch ohne dass die Temperatur unter den Thaupunkt sinkt, tritt durch die Anziehung des Bodens Aufnahme von Wasser und mit diesem von Ammoniak und Kohlensäure ein, begleitet von Wärmeentwickelung, die der Erkältung des Bodens durch Ausstrahlung u. s. w. entgegenwirkt. Namentlich in den regenlosen Tropen dürfte diese Erscheinung von unberechenbarem Einfluss sein und gleichfalls allein die Mög-

lichkeit der Vegetation auf nur wenige Zoll hoch von Erde bedeckten Felsen bedingen. Ist ihre Wirkung in unseren gemässigten Klimaten auch keineswegs eine so durchgreifende als dort, so kann sie doch nicht immer als verschwindend angesehen werden. Die dabei auftretende Temperaturerhöhung des Bodens beträgt, da die Verdichtung allmählich erfolgt, in vielen Fällen wohl nur Bruchtheile eines Grades, doch ist auch diese bei in nördlichen Gegenden wachsenden Pflanzen, welche einem südlicheren Klima angehören, gewiss nicht ohne Bedeutung.

Eine zweite Quelle, aus welcher die ausgetrocknete Erdoberfläche, durch diese Erscheinung vermittelt, ihre Feuchtigkeit schöpft, bieten die tieferen feuchten Erdschichten. Von ihnen muss nach der Oberfläche eine beständige Destillation von Wasserdampf, die von der gleichen Wärmeentwickelung in den oberen Schichten begleitet ist, stattfinden, welche um so rascher erfolgt, je mehr der Boden durch Bearbeitung und Humus gelockert erscheint, je leichter der Austausch dadurch ermöglicht wird.

Diese und gewiss noch viele andere Folgerungen lassen sich mit Sicherheit aus den beobachteten Erscheinungen ziehen; wie gross deren Einfluss auf die Vegetation ist, wie verschieden sich die Wirkungsweise einzelner Bodenarten zeigt, ob sie nicht eine rationelle Erklärung der Wirkung des Humus liefern, ist die Aufgabe weiterer Bearbeitung des Gegenstandes. Mögen diese Zeilen dazu dienen, an recht vielen Orten dazu aufzufordern.

XLI.

Ueber die Einwirkung des Quell- und Flusswassers auf Metalle, insonderheit auf Blei.

Die Löslichkeit des Bleis in solchen Wässern, die den grossen Städten durch bleierne Röhrenleitungen zugeführt

werden, ist bekanntlich ein Gegenstand von höchster Wichtigkeit für die Gesundheit der Bewohner. Die Untersuchungen, welche bisher über das Maass und die Ursache der sehr ungleichen Löslichkeit des Bleis in verschiedenen Fluss- und Quellwässern angestellt worden sind, haben noch nicht zu befriedigenden Resultaten geführt. Denn während die Einen den Gehalt des Wassers an gewissen Salzen, wie Chlormetallen und schwefelsauren Salzen als ein Schutzmittel gegen die Löslickeit des Bleis ansahen, fanden Andere dies weit weniger bestätigt. So bemerken u. A. Graham, Hofmann und Miller, dass die schwefelsauren Salze kein Schutzmittel gegen und die Chlormetalle sogar ein Beförderungsmittel für die Löslichkeit des Bleis zu sein scheinen, dass aber überhaupt die ungewöhnlich starke Einwirkung mancher Wässer auf Blei häufig von zufälligen lokalen Ursachen, wie z. B. der Anwesenheit organischer sich zersetzender Substanzen bedingt sein möge; das beste Schutzmittel aber sei saurer kohlensaurer Kalk.

Diesem Gegenstand hat neuerlich H. Medlock (Philos. Mag. (4) XIV. No. 92. p. 202.) seine Aufmerksamkeit gewidmet und ist zu dem Resultat gekommen, dass einerseits der eben vorhin zuletzt ausgesprochene Satz richtig sei, andererseits aber die Ursachen der starken Einwirkung mancher Wässer auf Blei nur in der Anwesenheit stickstoffhaltiger Substanzen zu suchen seien, und zwar entweder in der Salpetersäure oder dem Ammoniak oder beiden und was dasselbe sei, in indifferenten, stickstoffhaltigen Körpern, die, sich im Wasser zersetzend, Salpetersäure und Ammoniak erzeugen. Dabei ist der Vorgang nach dem Verf. dieser. Zuerst bildet sich Ammoniak, dann aus diesem salpetrige Säure, die sich an Ammoniak bindet und letzteres Salz ist dasjenige, welches das Blei so stark angreift. Es entsteht zuerst neutrales, dann 2—4fach basisches salpetrigsaures Bleioxyd und zwar durch Einwirkung des neutralen auf Wasser und Blei zugleich 4basisches Bleisalz, Bleioxyd und Ammoniak ($3.\dot{P}b\dddot{N}, 3\dot{H}, 6Pb = 2\dot{P}b_4\dddot{N}, \dot{P}b$ und NH_3).

Das Ammoniak oxydirt sich wieder zu salpetriger Säure, das 4basische Bleisalz wird durch Kohlensäure in Bleicarbonat und neutrales salpetrigsaures zerlegt und so geht von Seiten der salpetrigsauren Verbindungen der Angriff auf Blei von Neuem vor sich und es ist auf diese Art die schnelle Zerstörung des Bleigefässes begreiflich.

Die Anwesenheit der salpetrigen Säure im Themsewasser z. B. hat der Verf. dadurch nachgewiesen, dass er das längere Zeit an der Luft aufbewahrte Wasser, mit etwas Kali versetzt, zur Trockne abdampfte und den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure in einer Flasche übergoss, deren Hals mit feuchtem Stärkekleisterjodkaliumpapier bedeckt war. In wenigen Sekunden bläute sich dasselbe. Das Ammoniak ist reichlich nachweisbar, wenn der mit Salzsäure versetzte Antheil des Destillats von Themsewasser zur Trockne gebracht und mit Kali geprüft wurde. Das Destillat von sechs verschiedenen Proben Themsewassers reagirte stets sauer und enthielt salpetrige Säure und Ammoniak.

Die Annahme, dass weiches Wasser Blei besonders stark angreife, hat sich nicht bewährt an den Wassern der Surrey-Hügel und anderer künstlich enthärteter Quellenwasser, aber sie trifft zu bei den Wassern des Don und Dee, bei gewissen andern und auch in dem eben erwähnten Beispiel des Destillats vom Themsewasser. Das letztere löste von 560 □Zoll einer glänzenden Bleiplatte in 1 Gallone in 24 Stunden so viel Blei, dass der Niederschlag an kohlensaurem Blei 6,4 Grains und der gelöst gebliebene Antheil $^1/_{60}$ Gr. betrug. Die geringe Menge des gelöst gebliebenen salpetrigsauren Bleioxyds beweist also die wohlthätige Wirkung der freien Kohlensäure zur Befreiung des Wassers vom Bleigehalte.

Wenn die salpetrige Säure und Ammoniak entfernt werden so hört die Wirkung des Wassers auf Blei auf. Denn als Themsewasser, mit Kali versetzt, destillirt wurde, ging zuerst ein stark ammoniakalisches Wasser über, dann völlig neutrales und dieses löste keine Spur Blei auf.

Die salpetersauren Salze üben, in Wasser gelöst, eine

ähnliche Wirkung auf Blei aus, indem sie sich in 4basisch salpetrigsaures Salz und Stickoxyd zerlegen, welches letztere bekanntlich dann in salpetrige Säure übergeht.

XLII.

Ueber die chemischen Veränderungen, welche das Gusseisen bei seiner Umwandlung in Schmiedeeisen erleidet.

Um diese allmählichen chemischen Veränderungen zu ermitteln, haben E. Crace Calvert und Rich. Johnson (Philos. Magaz. (4) XIV, No. 92, 165.) ein bestimmtes Eisen während des Puddlingsprocesses verfolgt, indem sie in kurzen Zwischenräumen Proben aus dem Ofen entnahmen und diese analysirten. Die Methode der Analysen war folgende: Das Eisen wurde in Salzsäure gelöst, mit etwas Zink zu reinem Eisenchlorür gemacht, und nach Margueritte die Lösung titrirt (s. dies. Journ. XXXVIII, 160). Der Kohlenstoff wurde durch Verbrennung des sehr fein gepulverten oder gefeilten Eisens in einem Strom durch Kalilösung, über festes Kalihydrat und schliesslich durch Schwefelsäure geleitetes Sauerstoffgas als Kohlensäure gewogen. Um sich von der vollständigen Oxydation zu überzeugen, löste man das Eisenoxyd auf, wobei kein Wasserstoff entwich. Zur Bestimmung des Siliciums wurden 5 Grm. Eisen in Salzsäure nebst überschüssiger Salpetersäure gelöst, zur Trockne gedampft und mit dem dreifachen Gewicht eines Gemenges der reinen Carbonate von Kali und Natron im Platintiegel geschmolzen; das Schmelzprodukt kochte man mit Wasser und Königswasser bis zur vollständigen Lösung des Eisenoxyds, dampfte wieder zur Trockne, erhitzte bis 200° C., behandelte mit Wasser und Salzsäure und wusch die Kieselsäure aus. — Der Schwefel und Phosphor wurden oxydirt, indem je 5 Grm. fein gepulvertes Eisen in ein Gemenge von 4 Th. rauchender Salpetersäure und 1 Th. Salzsäure eingetragen. die Lösung zur Syrupsdicke eingedampft, dann mit

dem 4fachen Gewicht der Carbonate von Kali und Natron zur Trockne gebracht und eine Stunde roth geglüht wurde; aus der mit Wasser ausgekochten Masse ermittelte man in dem einen Fall die Schwefelsäure durch Barytsalz in der mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösung, nachdem zuvor in der mit etwas Salzsäure versetzten Flüssigkeit nach bekannter Art die Kieselsäure abgeschieden war; in dem andern Fall die Phosphorsäure, indem die ebenfalls kieselsäurefreie Lösung mit Chlorcalcium und Ammoniak versetzt wurde. Der Niederschlag im letztern Fall wurde als $\dot{C}a_3 \dddot{\bar{P}}$ in Rechnung gebracht. Nach dem Zusatze von Ammoniak und vor dem Zusatz des Chlorcalciums wartete man, ob sich etwa Thonerde ausscheide, aber weder hier noch in besonderen Proben der Schmelze mit Aetzalkali konnten wägbare Mengen Thonerde nachgewiesen werden. — Mangan bestimmte man in der wie bei der Bestimmung des Schwefels erhaltenen Schmelze durch Behandeln der letztern mit kochendem Wasser unter Zusatz von schwedischen Filtrirpapierschnitzeln, Sammeln des Eisens und Manganoxyds auf dem Filter, Lösen der Oxyde in Salpetersäure, Abscheiden der Kieselsäure, Behandlung der schwach salzsauren Lösung mit kohlensausaurem Baryt und Fällung des Manganoxyduls durch Kalilauge.

Die in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Zahlen sind das Mittel aus je 2 Analysen und die Beschaffenheit des untersuchten Produkts findet sich unter den entsprechenden Buchstaben nachher angegeben.

	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.
C	2,275	2,726	2,905	2,444	2,305	1,647	1,206	0,963
Si	2,720	0,915	0,197	0,194	0,182	0,185	0,163	0,163
P	0,645							
S	0,301							
Mn u. Al								
Fe	94,059							

	i.	k.	l.
C	0,772	0,296	0,111
Si	0,168	0,120	0,088
S	—	0,134	0,094
P	—	0,139	0,117

a. ist das zum Puddeln verwandte graue Roheisen von Staffordshire, kalt erblasen, gewöhnlich mit grau No. 3 bezeichnet, zur Drahtfabrikation bestimmt. Um 12 Uhr wurde der Puddelofen beschickt, nach 30 Minuten waren die Gänze erweicht und leicht zu zerbröckeln; nach weiteren 10 Minuten schmolzen sie. Bis dahin war die Schornsteinklappe geöffnet gewesen, nun wurde sie geschlossen.

b. Probe aus der Mitte der geschmolzenen Masse um 12 Uhr 40 Minuten geschöpft und auf eine kalte Steinplatte ausgegossen. Silberweiss, mit metallischem Bruch wie Feinmetall, sehr spröde, lieferte beim Lösen in Säuren eine grosse Menge schwarzer Kohlenflocken.

c. Um 1 Uhr geschöpft. Eigenschaften wie die der vorigen Probe, aber ein wenig hämmerbar.

d. Um 1 Uhr 5 Minuten aus der leicht flüssigen „kochenden“ Masse geschöpft. Bestand erkaltet aus kleinen Kügelchen, die unter einander zusammenhingen und mit Schlacke gemengt waren, aussen schwarz, innen hell metallisch glänzend, sehr spröde. Durch langes Pulvern liess sich die Schlacke zu einem unfühlbaren Pulver zerreiben, und durch Absieben von den Metalltheilen trennen. Von jetzt an wurde die Schornsteinklappe ein wenig geöffnet und die Masse tüchtig durchgerührt, wobei sie beträchtlich aufschwoll.

e. Probe von 1 Uhr 20 Minuten aus der in vollem „Sieden“ begriffenen Masse. Beim Erkalten brachen aus der Probe an mehreren Stellen blaue Flammen aus, was früher nicht stattfand. In dieser Periode scheint also das Stadium einzutreten, in welchem der Graphit sich vom Eisen trennt (denn eine kalte Eisenstange in die Masse gestossen überzieht sich mit Graphitblättchen) und die Luft auf den gebundenen Kohlenstoff des eine grosse Oberfläche darbietenden Eisens wirkt. Die erkaltete Probe sah aus wie ein Ameisennest, bestand aus lauter kleinen Kügelchen, durch Schlacke verkittet, und brach beim Berühren in Stücke. Die Eisenkügelchen waren aussen schwarz, innen hell silberweiss und sehr spröde.

f. Um 1 Uhr 35 Minuten genommen, als das Sieden aufhörte und die Masse sich setzte. Die Schornsteinklappe

wird ganz geöffnet und die Masse zu puddeln begonnen. Die erkaltete Probe sieht aus wie d. und e., aber das Eisen dehnt sich unter dem Hammer.

g. Um 1 Uhr 40 Minuten entnommen. Die Masse im Ofen sondert sich in Schlacke und kleine Kugeln hämmerbaren Eisens, die der Arbeiter zu Luppen gestalten will. Auch hier schlugen aus der erkaltenden Probe blaue Flammen hervor. Aussehen ähnlich wie eine der vorigen Proben, aber die Kugeln waren grösser, leicht zusammenschweissbar und nicht so innig mit der Schlacke gemengt.

h. Um 1 Uhr 45 Minuten genommen, als der Puddler die Bälle formte. Aussehen wie das vorige Exemplar, aber mit grössern hämmerbaren Metallmassen und weniger Schlacke, die letztere liegt oben und unten an.

i. Um 1 Uhr 50 Minuten genommen kurz zuvor ehe die Bälle aus dem Ofen gezogen wurden. Schwammig und körnig, aber mit weit mehr Zusammenhang als die vorigen.

k. Probe von den gehämmerten und ausgewalzten Stäben.

l. Probe von dem zur Weissgluth erhitzten und dann zu Draht gezogenen Eisen.

Es ergiebt sich aus den Analysen, dass im Anfang des Puddelprocesses der Kohlenstoff constant bleibt oder sogar um 21 p. C. seines Gewichts zunimmt, indem das Silicium um 90 p. C. seines Gehalts abnimmt und mit dem bis dahin oxydirten Eisen als Kieselsäure sich verbindet. Später bleibt der Siliciumgehalt derselbe und dann entfernt sich der Kohlenstoff und zwar so rapide, dass während 15 Minuten Puddelns das Eisen 50 p. C. von dem kurz zuvor noch enthaltenen Kohlenstoffe verliert. Die auffallendste Verminderung aber findet statt zwischen i. und k. und zwischen k. und l.

Die Analyse der Schlacke gab Aufschluss über das Verbleiben der Elemente, die im Roheisen vorhanden und in dem daraus gebildeten Stabeisen verschwunden waren. Sie bestand aus:

$\dddot{\mathrm{Si}}$	16,53
$\dot{\mathrm{Fe}}$	76,23
FeS	6,80
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$	3,80
$\dot{\mathrm{Mn}}$	4,90
$\overline{\dddot{\mathrm{Al}}}$	1,04
$\dot{\mathrm{Ca}}$	0,70
	100.

XLIII.

Neue Beobachtungen über das Bor und einige seiner Verbindungen.

Von

H. Ste.-Claire Deville und **F. Wöhler**.

(Aus d. Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, pag. 67.)

1) *Darstellung des amorphen Bors.* — Für die weiteren Versuche, die wir uns vorgesetzt hatten, war es vor Allem nothwendig, ein Verfahren zu finden, wodurch wir uns leicht grössere Mengen von Bor, wenn auch nur im amorphen Zustande, verschaffen konnten. Man erreicht diesen Zweck auf folgende Weise: 100 Gramm geschmolzener wasserfreier Borsäure, gröblich gepulvert, werden mit 60 Grm. Natrium in kleinen Stücken rasch gemengt, das Gemenge in einen kleinen bis zum vollen Glühen erhitzten Tiegel von Gusseisen gegeben und darauf sogleich noch 40 bis 50 Grm. schwach geglühtes Kochsalz geschüttet, worauf man den Tiegel bedeckt. Wenn die Reaction vorüber ist, rührt man die Masse, die das reducirte Bor in einem vollkommen flüssigen Gemenge von Borsäure, borsaurem Natron und Kochsalz vertheilt enthält, mit einem Eisenstabe wohl um und giesst sie dann, glühend wie sie ist, vorsichtig in mit Salzsäure sauer gemachtes Wasser, welches in einem grossen und tiefen Ge-

fässe enthalten ist. Man hat dann nur noch das Bor abzufiltriren und mit salzsäurehaltigem Wasser alle Borsäure auszuwaschen, was nicht lange dauert. Zuletzt wäscht man mit reinem Wasser aus, wobei unvermeidlich eine kleine Menge Bor durch das Filtrum geführt wird. Man lässt es auf porösen Steinen bei gewöhnlicher Temperatur trocknen; beim Trocknen in der Wärme läuft man Gefahr, dass es sich entzündet und verbrennt. Wir haben uns auf diese Weise über 500 Grm. amorphes Bor dargestellt.

Bekanntlich bildet es in diesem Zustande ein amorphes Pulver von unbestimmt grünlich-brauner Farbe. Erhitzt man es in einem Strom von getrocknetem Wasserstoffgas, so zeigen einzelne Theile (nie die ganze Masse) ein ziemlich lebhaftes Verglimmen und scheinen dabei dunkler und dichter zu werden. Wenn diese Erscheinung nicht in einer Oxydation auf Kosten einer beigemengten Wasserverbindung besteht, so kann sie nur aus einer Zustandsänderung erklärt werden, ähnlich wie z. B. beim Chromoxyd.

2) *Verwandlung des amorphen Bors in krystallisirtes.* — Gleich wie man in dem geschmolzenen Eisen ein Mittel hat, um den Kohlenstoff aus seinem amorphen Zustand (als Holzkohle) in den krystallinischen (in Graphit) überzuführen, so hat man in dem schmelzenden Aluminium ein Mittel, das amorphe Bor in krystallisirtes zu verwandeln. Man verfährt auf folgende Weise: Ein kleiner hessischer Tiegel wird, wie bei der Verfertigung eines Kohlentiegels, mit amorphem Bor vollgefüllt, indem man es lagenweise so fest wie möglich eindrückt; dann wird bis zu einer gewissen Tiefe ein Loch ausgebohrt und in dieses eine 4 bis 6 Grm. schwere Stange Aluminium gestellt. Der Tiegel wird, mit einem Deckel verschlossen, in einen grösseren gestellt und der Zwischenraum mit frisch ausgeglühtem Kohlenpulver ausgefüllt. Nachdem auch der äussere Tiegel wohl verschlossen und verklebt ist, wird er $1^1/_2$ bis 2 Stunden lang einer Temperatur ausgesetzt, die hinreicht, um Nickel zu schmelzen.

Nach dem Erkalten sind in der Regel schon an der Oberfläche des Aluminiums schöne Borkrystalle zu be-

merken. Man löst es in verdünnter Salzsäure auf, wobei alle eingeschlossenen Borkrystálle zum Vorschein kommen und ungelöst zurückbleiben. Nie zuvor haben wir sie von solcher Schönheit und Grösse erhalten, und zwar vollkommen frei von fremder Einmengung. Die meisten waren dunkelbraun, durchscheinend, viele aber auch von lichter Hyacinthfarbe. Zugleich bildet sich hierbei auch graphitförmiges Bor in dünnen, undurchsichtigen, sechsseitigen Tafeln von blasser Kupferfarbe, die sich von den anderen Krystallen leicht abschlämmen lassen. In dieser Form scheint das Bor bei der hohen Temperatur flüchtig zu sein, wenigstens fanden wir in einigen Fällen oben in der Masse und selbst unter dem Deckel des Tiegels Gruppen von solchen sehr feinen metallglänzenden Blättchen, die nur durch Sublimation dahin gelangt sein konnten.

3) *Bor in Stickgas und Ammoniakgas.* — Das so eben beschriebene Verfahren, das amorphe Bor in krystallisirtes zu verwandeln, gab uns zugleich Gelegenheit, die Beobachtung zu machen, dass das Bor, gleich dem Titan, die merkwürdige Eigenschaft hat, sich in hoher Temperatur unmittelbar mit dem Stickgas der Atmosphäre zu verbinden. Wir fanden in der That das ganze übrige Bor, womit der Tiegel ausgekleidet, und welches vom Aluminium nicht aufgenommen worden war, in eine graue, etwas zusammengesinterte Masse verwandelt, die sich im Wesentlichen als Stickstoffbor erwies. Sie liess sich beim Erhitzen an der Luft nicht mehr entzünden und entwickelte, mit Kalihydrat geschmolzen, eine grosse Menge Ammoniak. Sie war unveränderlich beim Glühen in Chlorgas, — ein auffallendes Verhalten, welches, wie der eine von uns schon früher zeigte*), dem Stickstoffbor eigenthümlich ist. Die graue Farbe rührte wahrscheinlich von Kohle aus dem Natrium her, denn beim Schmelzen mit Salpeter konnte die Masse fast ganz weiss erhalten werden.

Da auf diese Weise der grösste Theil des Bors durch den die Tiegel durchdringenden Stickstoff der Ofenluft in Stickstoffbor verwandelt und dadurch wahrscheinlich auch

*) Ann. d Chem. u Pharm. LXXIV, 70.

die Ausbeute an krystallisirtem Bor, wenn es sich um dessen Darstellung handelt, verringert wird, so suchten wir diesen Uebelstand dadurch zu umgehen, dass wir den Bortiegel mit dem Aluminium in einen zweiten Tiegel stellten und den Zwischenraum mit einem Gemenge von fein gepulvertem Rutil und Kohle ausfüllten, in der Hoffnung, das Titan werde allen Stickstoff aufnehmen und so dessen Zutritt zum Bor verhindern. Allein der Zweck wurde nur unvollständig erreicht, denn obgleich das Titan viel Stickstoff aufgenommen hatte und mit Kalihydrat nachher sehr viel Ammoniak bildete, so fand sich doch wieder fast alles Bor in Stickstoffbor verwandelt. Am besten wird es daher sein, Gefässe von Porcellan anzuwenden.

Wir können noch bemerken, dass wir in dem so gebildeten Stickstoffbor, namentlich da wo es unmittelbar das Aluminium berührte, jedesmal Drusen von mikroskopischen, vollkommen farblosen und durchsichtigen Krystallen beobachteten, die höchst wahrscheinlich krystallisirtes Stickstoffbor sind. Es war bis jetzt nicht möglich, sie frei von der übrigen Masse zur Untersuchung zu bekommen.

Nach diesen Erfahrungen war das Verhalten des Bors in Ammoniakgas mit grosser Wahrscheinlichkeit vorauszusehen. Wir füllten ein langes Rohr mit amorphem Bor, das kurz zuvor in einem bedeckten Porcellantiegel zum schwachen Glühen erhitzt worden war, leiteten einen Strom [illegible] getrocknetem Ammoniakgas hindurch und brachten dann das Rohr, sobald alle atmosphärische Luft ausgetrieben war, durch untergelegte Kohlen zum schwachen Glühen. Alsbald trat in dem Bor eine lebhafte Feuererscheinung ein, die sich bald durch die ganze Masse hindurch fortsetzte und längere Zeit dauerte, während dessen in grosser Menge Wasserstoffgas entwickelt wurde und aufgesammelt und angezündet werden konnte. Nach beendigter Operation fand sich das ganze Bor in hellgraues Stickstoffbor verwandelt. Das Bor hat also die Eigenschaft, sich unter Feuererscheinung mit dem Stickstoff des Ammoniaks zu verbinden.

Als fernere Bestätigung der ungewöhnlichen Affinität

zwischen Stickstoff und und Bor können wir noch anführen, dass wir Borsäure vollständig in weisses, unschmelzbares Stickstoffbor verwandelt haben, dadurch, dass wir sie, mit $^1/_4$ ihres Gewichts reiner Kohle innig gemengt, in einem Porcellanrohr bis zum heftigsten Weissglühen erhitzten und während dessen einen Strom von getrocknetem Stickgas darüber leiteten.

Man kennt also nun, wie man sieht, in dem Bor einen Körper, — und dasselbe ist der Fall mit dem Titan — vermittelst dessen der Stickstoff der Atmosphäre unmittelbar gebunden und dann in Ammoniak verwandelt werden kann. Vielleicht steht hiermit zunächst die Bildung des Salmiaks, den man in dem Krater von Volcano als beständigen Begleiter der Borsäure-Sublimationen findet, und das Vorkommen von Ammoniaksalzen in den Borsäure-Lagunen von Toscana im Zusammenhang.

4) *Bor in Wasserdampf.* — Wird amorphes Bor bis zum Rothglühen in Wasserdampf erhitzt, so zersetzt es unter Erglühen das Wasser, es wird Wasserstoffgas frei und Borsäure gebildet, die sich zum Theil vom Bor weit entfernt im Rohr in wasserhaltigen Krystallen sublimirt, zum Theil auf dem Bor schmilzt und dessen vollständige Oxydation verhindert.

5) *Bor in Schwefelwasserstoffgas.* — Das Schwefelbor wurde bekanntlich zuerst von Berzelius dargestellt, der es durch Weissglühen von Bor in Schwefelgas erhielt, wobei die Vereinigung unter Feuererscheinung stattfand. Er beschreibt es als einen weissen Körper, der mit grosser Heftigkeit das Wasser zersetzt. Wir erhitzten amorphes Bor in getrocknetem Schwefelwasserstoffgas bis zum gelinden Glühen. Das Gas, in so starkem Strom es auch zugeleitet wurde, verschwand anfangs vollständig, es erschien dafür freies Wasserstoffgas. Die Zersetzung ging ohne Feuererscheinung vor sich. Nach beendigter Operation fand sich das Ende des Rohrs mehrere Zoll lang mit einem weissen, glasartig geschmolzenen Sublimat von Schwefelbor belegt, welcher also die Eigenschaft hat, in einem Gasstrom flüchtig zu sein, gleich wie die wasserhaltige Borsäure im Wasserdampf flüchtig ist. Nach dieser

.nalogie könnte man indessen auch vermuthen, dass ieses Sublimat in der That eine Verbindung von Schwe- ılbor mit Schwefelwasserstoff wäre, was noch zu unter- ıchen ist. Von Wasser wird es momentan mit Heftigkeit ı Borsäure und Schwefelwasserstoffgas verwandelt.

An der Stelle im Rohr, wo das Bor gelegen hatte, nd sich eine stark zusammengesinterte braune Masse, ein emenge von Schwefelbor und unverändertem Bor.

6) *Bor in Chlorwasserstoffgas.* — Auf das Verhalten des ›rs zu Chlorwasserstoffgas waren wir ganz besonders ge- ›annt, weil wir hierbei, nach der Analogie mit dem Sili- um, die Bildung eines neuen Chlorürs und folglich auch e eines neuen Oxyds des Bors erwarten durften. Allein ısere Erwartung wurde getäuscht. Das Chlorwasserstoff- ıs wird bei der Temperatur, bei der es mit Silicium so icht das neue Chlorür bildet, vom Bor nur langsam zer- tzt, und das Produkt besteht, wie wir uns durch die nalyse überzeugten, aus dem gewöhnlichen, der Borsäure ıalogen Chlorid, BCl_3. Aber wir machten bei dieser elegenheit die Beobachtung, dass es sich durch Abküh- ng zu einem farblosen, leicht beweglichen, an der Luft cke Dämpfe verbreitenden Liquidum condensiren lässt, ıs erst bei $+ 17^0$ siedet. Am leichtesten bereitet man durch Erhitzen von amorphem Bor in einem Strom von ›trocknetem Chlorgas und Condensation in einer Kälte- ischung von Eis und Kochsal Durch Rectification über uecksilber ist es leicht vollkommen rein zu erhalten. 'ir haben auf diese Weise über **100** Grm. dargestellt.

7) *Brombor.* — Es wurde direct aus Brom und Bor ırgestellt. Es ist ein dem vorigen sehr ähnliches, sehr ›ark rauchendes Liquidum, welches bei **90**° siedet.

Es existirt auch ein Oxychlorid, ein Oxybromid und ın Oxyfluorid, die wir später näher beschreiben werden. agegen gelang es uns nicht, ein Jodbor hervorzubringen.

8) *Bor als Reductionsmittel.* — Schmilzt man Chlorsilber der Chlorblei bei Glühhitze mit Bor zusammen, so ent- eicht Chlorbor und die Metalle werden regulinisch abge- ›hieden. Auf gleiche Weise wird aus Bleiglanz das Blei

reducirt und Schwefelbor gebildet. Aus schmelzender Phosphorsäure macht das Bor den Phosphor frei.

Wir schliessen mit dem Bemerken, dass eine Verbindung von Bor mit Wasserstoff nicht zu existiren scheint, dass sie wenigstens nicht unter den Umständen gebildet wird, unter denen sich das Siliciumwasserstoffgas bildet.

XLIV.
Ueber die niedrigen Oxydationsstufen des Tantals.

Von

H. Rose.

(Aus d. Bericht. d. Berl. Akad.)

Die Tantalsäure gehört zwar zu der Reihe von metallischen Säuren, welche durch reducirende Mittel blaue Verbindungen erzeugen; aber von allen diesen Säuren zeigt die Tantalsäure diese Eigenschaft am allerschwächsten, und sie macht den Uebergang zu denen, welche diese Erscheinung nicht hervorbringen, wie die Zinnsäure.

Es ist indessen sehr wahrscheinlich, dass es nach den Untersuchungen von Berzelius eine niedrige Oxydationsstufe des Tantals von einer bestimmten Zusammensetzung giebt, welche er durch Reduction der Tantalsäure in einem Kohlentiegel dargestellt hat. Er hielt sie anfänglich für metallisches Tantal; als er aber später dasselbe aus dem Kaliumtantalfluorid vermittelst Kaliums erhielt, nahm er an, dass die Verbindung eine niedrigere Oxydationsstufe des Tantals sei. Nach den Versuchen von Berzelius und nach dem vom Verf. angenommenen Sauerstoffgehalte der Tantalsäure enthält die Verbindung drei Viertel von dem Sauerstoffgehalt der Tantalsäure.

XLV.
Ueber die Bildung von Glauberit auf nassem Wege und über ein zweites Doppelsalz aus schwefelsaurem Natron und schwefelsaurem Kalke.

Von
J. Fritzsche.

(Aus d. *Bullet. de St. Pétersbourg.*)

Beim Abdampfen der Lösung des Rückstandes von der Bereitung der Salzsäure nach der von Gregory vorgeschlagenen vortrefflichen Methode*) beobachtete ich die Ausscheidung eines in feinen prismatischen Nadeln krystallisirten Produktes, welches, unter dem Mikroskope betrachtet, grosse Aehnlichkeit mit Gypskrystallen zeigte. Als ich jedoch diese Krystalle unter dem Mikroskope mit Wasser zusammenbrachte, fand ich sogleich, dass sie keineswegs Gyps seien, sondern diesen nur als Bestandtheil enthalten; sie lösten sich nämlich allmählich auf, noch ehe aber ihre Auflösung vollendet war, bildeten sich schon in ihrer nächsten Nähe neue Krystalle und diese wuchsen eben so schnell als jene verschwanden, bis nach wenigen Augenblicken der ganze Process vollendet war, und nun keine Veränderung mehr eintrat. Die neuen Krystalle, ebenfalls Prismen, und zwar theils einzelne, theils bündelförmig oder sternförmig gruppirte, liessen sich schon durch die sehr häufigen charakteristischen Zwillinge als Gypskrystalle erkennen und erwiesen sich auch bei der chemischen Untersuchung als solche; aus der Auflösung aber krystallisirte beim Eintrocknen schwefelsaures Natron und ich hatte es also mit einer Doppelverbindung von schwefelsaurem Natron mit schwefeleaurem Kalke zu thun. Da nun, wie man aus H. Rose's Untersuchungen über den Glauberit**) ersieht,

*) Ann. d. Ch. u. Ph. XLI. p. 375.
**) Pogg. Ann. XCIII. p. 606.

eine solche Verbindung auf nassem Wege darzustellen bisher nicht gelungen war, habe ich mich bemüht die Zusammensetzung der von mir erhaltenen auszumitteln. Dass die Analyse keine genauen Resultate geben konnte, geht schon aus der Unmöglichkeit hervor, so feine Krystallnadeln, welche sich bei Berührung mit Wasser zersetzen, mechanisch von aller anhängenden Mutterlauge zu trennen; um dies aber doch möglichst vollständig zu erreichen, habe ich sie nach dem Einsaugen der Mutterlauge durch mehrmals erneutes Fliesspapier mit Alkohol angefeuchtet, und dann zwischen Fliesspapier gerieben, bis dieses keine Feuchtigkeit mehr von ihnen aufnahm, wodurch ich ein trockenes Präparat von unveränderten Eigenschaften erhielt, welches auf folgende Weise analysirt wurde. **1,000** Grm. wurde bei + **180°** C. getrocknet und verlor dabei **0,080** Grm. oder **8** p. C. Wasser; bei weiterem Erhitzen fand nun kein Gewichtsverlust mehr statt. Die rückständigen **0,920** Grm. wurden mit Wasser übergossen und nach vollkommener Zersetzung der ausgeschiedene Gyps auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und geglüht; er wog **0,225** Grm. Die vom Gyps abfiltrirte Lösung wurde zuerst mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, wodurch **0,050** Grm. kohlensaurer Kalk erhalten wurde; diese entsprechen **0,068** schwefelsaurem Kalke, dessen Gesammtmenge also **0,293** Grm. oder **29,3** p. C. betrug. Aus der vom oxalsauren Kalke abfiltrirten Flüssigkeit wurde die Schwefelsäure durch Baryt gefällt, und **1,157** Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten, welcher **0,397** Grm. Schwefelsäure entspricht; nach Abzug von **0,040** Schwefelsäure für den in der Auflösung als schwefelsaures Salz enthalten gewesenen Kalk bleiben **0,357** Grm. oder **35,7** p. C. an Natron gebundene Schwefelsäure, und der Rest als Natron angenommen, dessen direkte Bestimmung mir hier überflüssig erschien, beträgt **27,0** p. C. Diese Zahlen stimmen so nahe als nur möglich mit den nach der Formel

$$2\dot{N}a\dddot{S} + \dot{C}a\dddot{S} + 2Aq.$$

berechneten überein, welche ich demnach als den richtigen Ausdruck der Zusammensetzung des Doppelsalzes annehme.

		In 100 Theilen. Berechnet.		Gefunden.	
2 $\dot{N}a\ \dddot{S}$	1780,958.	62,31.	27,27 $\dot{N}a$	62,7	27,0 $\dot{N}a$
			35,04 $\dddot{S}$		35,7 $\dddot{S}$
$\dot{C}a\ \dddot{S}$	852,401.	29,82.		29,3.	
2 Aq.	224,96.	7,87.		8,0.	
	2858,319.	100,00.		100,0.	

Aus der Betrachtung dieser Zahlen ergiebt sich, dass das Salz einen kleinen Ueberschuss an Schwefelsäure enthielt, der sich auch durch den Geschmack zu erkennen gab; dieser nur höchst unbedeutende Ueberschuss rührt aber nur von einer Verunreinigung mit etwas saurem schwefelsauren Natron her und es kann kein Zweifel darüber obwalten, dass in die Zusammensetzung des Salzes nur neutrales schwefelsaures Natron eingeht.

Um zu ermitteln, in wiefern die Gegenwart eines sauren Salzes zur Bildung der neuen Verbindung nothwendig sei, habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, welche nicht nur dargethan haben, dass das neue Doppelsalz auch aus ganz neutralen Lösungen mit Leichtigkeit erhalten werden kann, sondern auch zur Darstellung von Glauberit auf nassem Wege geführt haben, ein Resultat, welches zu erhalten sich H. Rose vergebens bemüht hat.

Beide Doppelsalze bilden sich, wenn man Gyps in feinvertheiltem Zustande mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Natron erhitzt; es hängt dann von der grösseren oder geringeren Concentration der Lösung, von der Temperatur und von der Dauer des Erhitzens ab, welche Verbindung man vorzugsweise erhält. Wenn man 50 Th. Glaubersalz mit 25 Theilen Wasser übergiesst, in welches man 1 Th. durch Fällen bereiteten und bei der gewöhnlichen Temperatur getrockneten Gyps eingerührt hat, und nun unter fortwährendem Umrühren erhitzt, so löst sich Anfangs nur das schwefelsaure Natron auf, ohne auf den Gyps sichtbar einzuwirken. Schon bei ungefähr + 80° C. aber fängt die Flüssigkeit an breiartig dick zu werden, und durch das Mikroskop erkennt man als Ur-

sache dieser sehr auffallenden Veränderung die Ausscheidung einer grossen Menge feiner Krystallnadeln, welche an die Stelle der vollkommen verschwundenen Gypskrystalle getreten sind und die Flüssigkeit gleichsam schwammartig aufgesogen enthalten. Durch Filtriren durch ein heisses Filter und Pressen zwischen erhitztem Fliesspapier und heissen Ziegelsteinen gelang es mir nun zwar, die Mutterlauge grossentheils von den Krystallnadeln zu trennen, allein das eine dünne blattartige, zusammenhängende Masse bildende Präparat gab bei einer vorläufigen Analyse einen ungleich grösseren Gehalt an schwefelsaurem Natron, als obiges; da ich aber aus der vollkommenen Aehnlichkeit des Ansehens seiner Krystalle mit dem einer auf gleiche Weise in stark saurer Lösung sich bildenden Verbindung schliessen zu müssen glaube, dass beide eine gleiche und zwar die oben angegebene Zusammensetzung haben, so erkläre ich jenes Resultat der Analyse aus der Unmöglichkeit, die überaus feinen Krystallnadeln von einer so concentrirten Glaubersalzlösung hinreichend zu trennen.

Fährt man mit dem Erhitzen der obenerwähnten breiartigen Flüssigkeit weiter fort, so bemerkt man sehr bald das Auftreten neuer, ebenfalls mikroskopischer Krystalle zwischen den Nadeln, und beim Kochen verwandelt sich gewöhnlich nach und nach die ganze Menge der Nadeln in diese neuen Krystalle, welche das Ansehen von Rhomboëdern haben. Dabei verliert die Flüssigkeit allmählich ihre breiartige Beschaffenheit, die neuen Krystalle setzen sich in ihr schnell zu Boden und durch Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit, rasches Filtriren des Bodensatzes und Pressen oder Reiben zwischen Fliesspapier kann man diese Krystalle fast vollständig von anhängender Mutterlauge trennen. Bei ihrer Darstellung kann man die Bildung der Nadeln ganz oder wenigstens grossentheils vermeiden, wenn man eine grössere Menge Wasser z. B. eben so viel als schwefelsaures Natron anwendet; in einer solchen Lösung geht gewöhnlich mit dem feinvertheilten Gyps bis zum Kochen keine sichtbare Veränderung vor, beim Kochen verwandelt er sich bald vollständig in die erwähnten Krystalle, welche jedoch ge-

wöhnlich bedeutend kleiner sind, als die aus den Nadeln allmählich sich bildenden.

Dieselben Resultate erhält man, wenn man statt neutraler Lösungen saure anwendet, und selbst bei grossem Ueberschusse von Säure erhält man nur neutrale Produkte. Wenn man z. B. in einem Gemische von 1 Th. käuflicher englischer Schwefelsäure mit 2 Th. Wasser so viel schwefelsaures Natron auflöst, als es bei der gewöhnlichen Temperatur aufnehmen kann, so erhält man eine Flüssigkeit, welche den feinvertheilten Gyps bei ungefähr + 80° C. vollständig in das nadelförmige Doppelsalz umwandelt und welche man zuweilen sogar eine geraume Zeit bei der Siedhitze erhalten kann, ohne dass eine Umwandlung der Nadeln statt findet. Verdünnt man aber diese Flüssigkeit während des Kochens unter Umrühren durch Einspritzen von Wasser aus einer Spritzflasche, so wandeln sich bald die Nadeln vollständig in die anderen Krystalle um, und man kann sich auf diese Weise beliebig die eine oder die andere Verbindung verschaffen. Da nun die Mutterlauge von beiden bei der gewöhnlichen Temperatur nicht krystallisirt, so ist eine solche saure Flüssigkeit zur Darstellung der Präparate desshalb viel geeigneter als eine neutrale, weil sie eine viel vollständigere Trennung der Krystalle von der Mutterlauge als diese zulässt.

Die auf diese Weise zu erhaltenden Nadeln einer Analyse zu unterwerfen, habe ich für überflüssig gehalten, weil ich ihre Bildung aus derselben Flüssigkeit, welche die Verbindung $2\dot{N}a\dddot{S} + \dot{C}a\dddot{S} + 2Aq.$ geliefert hatte, im Vereine mit der Uebereinstimmung des übrigen Verhaltens als hinreichenden Beweis für eine gleiche Zusammensetzung ansehe.

Die rhomboëderartigen Krystalle haben sich bei der Analyse als Glauberit erwiesen; sie sind wasserfrei und erleiden beim Glühen keinen Gewichtsverlust. 2,500 Grm. wurden mit Wasser übergossen und nachdem die Zersetzung vollständig erfolgt war, die von dem ausgeschiedenen Gypse abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Der geglühte Rückstand betrug 1,350 Grm. oder 54,0 p. C.;

er bestand aus schwefelsaurem Natron mit einer geringen Beimengung von Gyps, welche beim Wiederauflösen in wenig Wasser grossentheils zurückblieb und 0,040 Grm. oder 1,6 p. C. betrug. Die Lösung gab beim Fällen mit oxalsaurem Ammoniak noch einen Niederschlag, welcher 0,016 Grm. oder 0,64 p. C. Gyps entsprach und nach Abzug dieser beiden Mengen erhält man für die Menge des schwefelsauren Natrons 51,76 p. C. Die Rechnung nach der Formel $\dot{Na}\dddot{S} + \dot{Ca}\dddot{S}$ verlangt 51,09 p. C. und es kann also über die Zusammensetzung des Doppelsalzes nach dieser Formel kein Zweifel obwalten.

Da der in der Natur vorkommende Glauberit dem hemiprismatischen Systeme angehört, so sind auch die künstlichen mikroskopischen Krystalle zweifelsohne nicht Rhomboëder, wie es unter dem Mikroskope scheint, sondern verkürzte Prismen. Ich erhielt sie höchstens von $^1/_{80}$ Linie, oft aber auch kaum von $^1/_{500}$ Linie Durchmesser.

Das Verhalten des Wassers zum Glauberit ist ein anderes, je nachdem derselbe geglüht worden ist oder nicht, und zwar findet dies auf ganz gleiche Weise sowohl beim künstlichen als auch beim natürlichen von Villarubia statt. Das nichtgeglühte Doppelsalz ist durchsichtig; unter dem Mikroskope mit Wasser zusammengebracht sieht man dasselbe ungefähr eben so sich allmählich auflösen und dabei gleichzeitig Krystalle von schwefelsaurem Kalke sich abscheiden, wie ich dies bei dem anderen Doppelsalze oben beschrieben habe. Zuerst erscheinen die Krystalle wie angefressen, sehr bald aber entstehen in ihrer Nähe, sowohl auf ihnen aufsitzend, als auch um sie herum, kleine Gypskrystalle, welche schnell wachsen uud sich theils dicht neben den verschwindenden Krystallen des Doppelsalzes zu sternförmigen oder bündelförmigen Aggregaten, theils in einiger Entfernung von ihnen zu einzelnen Individuen ausbilden, von denen letztere namentlich zuweilen eine den Durchmesser der künstlichen Glauberitkrystalle um mehr als das Doppelte übersteigende Länge erreichen. Hat man dabei eine zur Auflösung des schwefelsauren Natrons nicht hinreichende Menge Wassers genommen,

oder liegen viele Krystalle nebeneinander, so verschwinden sie oft nicht vollkommen und es bleiben zwischen den Gypskrystallen abgerundete, aber immer noch durchsichtige Reste von ihnen zurück; durch Bewegen der Flüssigkeit oder Zusatz von etwas mehr Wasser verschwinden aber auch diese schnell und vollständig.

Anders verhält sich das geglühte Doppelsalz, welches schon im trockenen oder mit Alkohol befeuchteten Zustande sich durch seine Undurchsichtigkeit und durch die rauhe Oberfläche der Krystalle von dem ungeglühten wesentlich unterscheidet; auch die Cohäsion der Krystalle ist durch das Glühen bedeutend vermindert worden, indem sie nach demselben sich weit leichter zwischen zwei Glasplatten zerreiben lassen als vorher, und es hat daher durch das Glühen eine Veränderung im Aggregatzustande der Krystalle stattgefunden. Beim Uebergiessen mit Wasser behalten die geglühten Krystalle entweder ihre Form ganz oder theilweise bei, oder sie zerfallen ganz oder theilweise zu einem feinen, nur eine undeutliche krystallinische Struktur zeigenden Pulver. Hier wird ohne Zweifel nur das schwefelsaure Natron gelöst, während der schwefelsaure Kalk skelettartig ungelöst zurückbleibt; auch von ihm löst sich zwar eine kleine Menge auf, welche sich beim Verdampfen als wasserhaltige Krystalle wieder absetzt, allein sie ist verhältnissmässig sehr gering und die gebildeten Gypskrystalle sind ungleich kleiner als die aus dem wasserhaltigen Doppelsalze entstehenden.

Dieses Verfahren berechtigt uns zu zwei Schlüssen; erstens: dass der Glauberit von Villarubia auf nassem Wege gebildet sein muss, und zweitens: dass der geglühte Glauberit kein Doppelsalz mehr ist, oder mit anderen Worten, dass seine beiden Bestandtheile nicht mehr chemisch mit einander verbunden, sondern nur noch mechanisch neben einander gelagert sind. Letzteres findet auch auf das zuerst beschriebene Doppelsalz seine Anwendung, welches nach dem Glühen dieselbe Verschiedenheit beim Behandeln mit Wasser zeigt, wie der Glauberit.

XLVI.
Ueber die Metalloxyde.

Von

A. Engelhardt.

(Aus d. *Bullet. de St. Pétersbourg.*)

§. 1. Man theilt die Säuren, wie allbekannt, i
basische, *zweibasische* und *dreibasische*, je nachdem sie *ein*
oder *drei* Atome Wasserstoff enthalten, welche
Metalle oder zusammengesetzte organische Gruppe
setzt werden können. Gerhardt bezieht diese S
auf folgende drei Typen: $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$, aus we
sie, durch Ersetzung von ein, zwei und drei At
Wasserstoff, mit den entsprechenden Säureradikalen
stehen, so dass die allgemeinen Formeln für die S
folgende sind:

Für einbasische Säuren $\left.\begin{matrix}A'\\H\end{matrix}O_2\right\}$ worin A' das R
ist, welches H er

Für zweibasische Säuren $\left.\begin{matrix}A''\\H_2\end{matrix}O_4\right\}$ worin A'' das R
ist, welches H_2 er

Für dreibasische Säuren $\left.\begin{matrix}A'''\\H_3\end{matrix}O_6\right\}$ worin A''' das R
ist, welches H_3 er

Die diesen Säuren entsprechenden Salze, Anhy
und Chlorverbindungen, werden, wie bekannt, durc
gende Formeln ausgedrückt:

Salze	$\begin{matrix}A'\\M\end{matrix}O_2$; $\begin{matrix}A''\\M_2\end{matrix}O_4$; $\begin{matrix}A'''\\M_3\end{matrix}O_6$.
Anhydride	$\begin{matrix}A'\\A'\end{matrix}O_2$; $A''O_2$; $\begin{matrix}A'''\\A'''\end{matrix}O_6$.
Chlorverbindungen	$A'Cl$; $A''Cl_2$; $A'''Cl_3$.

§. 2. Es ist ebenfalls bekannt, dass die Metalle
in verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff verbi
können und die Oxyde MO, MO_2, M_2O_3 geben. Diese O
verbinden sich ihrerseits mit Wasser und Säuren
geben Chlorverbindungen. Die Formeln dieser Ve
dungen sind:

$MO,HO; MO_2,2HO; M_2O_3,3HO.$

$MOX;$ $MO_2,2X;$ $M_2O_3,3X$ } worin X die wasserfreie Säure ausdrückt.

$MCl;$ $MCl_2;$ $M_2Cl_3.$

Diese Oxyde haben, gleich den Säuren, verschiedene Sättigungsgrade: der Unterschied besteht darin, dass die Säuren zu ihrer Sättigung verschiedene Mengen der Base, so wie die Basen verschiedene Mengen Säure bedürfen. Wenn die Säuren in einbasische, zweibasische und dreibasische eingetheilt werden, so müssten, dem entsprechend, die Oxyde in einsäurige, zweisäurige und dreisäurige eingetheilt werden. Die Entwickelung des Gesagten ist Gegenstand dieser Abhandlung.

§. 3. Die verschiedene Sättigungscapacität der Oxyde ist längst von den Chemikern beobachtet worden und die früheren Formeln drückten dieselbe gut aus. Es war angenommen worden, solche Salze, worin Säure und Base vollständig gesättigt sind, *neutrale* zu nennen; solche Salze, worin die Base nicht vollständig gesättigt ist, *basische*, und Salze, worin die Säure nicht vollständig gesättigt ist, *saure* zu nennen. Dieselben Benennungen gebrauchen wir auch jetzt.

In neuester Zeit haben Laurent und Gerhardt neue Formeln für Oxyde und Salze gegeben, wobei sie augenscheinlich die verschiedene Sättigungscapacität der Oxyde ausser Acht liessen, weil sie alle Oxyde auf einen Typus bezogen. — Die Oxyde MO, MO_2, M_2O_3 und deren entsprechende Hydrat-Verbindungen, Salze und Chlorverbindungen werden, wie bekannt, von Laurent und Gerhardt durch folgende Formeln ausgedrückt:

Typus $\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{H}O_2.$

$\genfrac{}{}{0pt}{}{M}{H}O_2$ $\genfrac{}{}{0pt}{}{M^1/_2}{H}O_2$ $\genfrac{}{}{0pt}{}{M^2/_3}{H}O_2$

$\genfrac{}{}{0pt}{}{M}{A'}O_2$ $\genfrac{}{}{0pt}{}{M^1/_2}{A'}O_2$ $\genfrac{}{}{0pt}{}{M^2/_3}{A'}O_2$

Typus HCl.

MCl $M^1/_2Cl$ $M^2/_3Cl$

worin $M, M^1/_2$ und $M^2/_3$ Wasserstoff substituiren. Da nun ein und dasselbe Metall verschiedene Oxyde bilden kann, so ist es zulässig, dass das Metall verschiedene Aequivalente haben kann, d. h. 1 Atom H kann durch verschiedene Mengen Metall substituirt werden.

Die Formeln von **Laurent** und **Gerhardt** sind ihrer Einfachheit wegen sehr zweckmässig, doch zeigen sie in der Beziehung einen Mangel, dass sie nicht die hauptsächliche Reaction ausdrücken, die die einen Oxyde von den andern unterscheidet, d. h. ihre Sättigungscapacität.

§. 4. Unter den organischen Verbindungen existiren Körper, welche die Rolle der anorganischen Basen spielen: solche Körper sind bekanntlich die *Alkohole**). — Bis jetzt waren nur einsäurige Alkohole bekannt, welche den Oxydulen entsprechen und man hat sie auf denselben Typus H_2O_2 bezogen, da man glaubte, dass der Wasserstoff durch eine zusammengesetzte organische Gruppe ersetzt werde, welche die Rolle eines Metalls spielt, und zwar:

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}O_2 \quad \begin{matrix}M\\H\end{matrix}O_2 \quad \begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}O_2$$

In neuester Zeit hat man ebenfalls *zweisäurige* und *dreisäurige* Alkohole entdeckt, die sich auf die Typen:

$$\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}O_4, \quad \begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}O_6$$

beziehen, aus denen durch Substitution von H_2 und H_3 mittelst zusammengesetzter Radikale entstehen: z. B.

$$\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}O_4; \quad \begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}O_6.$$

Diese einsäurigen, zweisäurigen und dreisäurigen Alkohole verhalten sich zu einander wie einbasische, zweibasische und dreibasische Säuren und enthalten gleich diesen *ein*, *zwei* oder *drei Atome Wasserstoff*, welche bei der Copulirung sich abzuscheiden fähig sind.

§. 5. Aehnlich dem, wie die einsäurigen Alkohole den mineralischen Oxydulhydraten entsprechen, so ent-

*) Es versteht sich von selbst, dass hieher nicht die Alkaloide gerechnet werden, welche dem Ammoniak ähnliche organische Basen sind.

sprechen die mineralischen Oxydhydrate den zwei- und dreisäurigen Alkoholen; und zwar: die Oxydhydrate $MO_2, 2HO$ den zweisäurigen Alkoholen, die Oxydhydrate $M_2O_3, 3HO$ aber den dreisäurigen Alkoholen, d. h. sie entsprechen den Typen $\frac{H_2}{H_2}O_4$ und $\frac{H_3}{H_3}O_6$, in welchen H_2 und H_3 von dem metallischen Radikal unzertrennlich vertreten werden.

Folgende Tabelle macht diese Beziehungen augenscheinlich:

Die Typen	$\frac{H}{H}O_2$	$\frac{H_2}{H_2}O_4$	$\frac{H_3}{H_3}O_6$
Die Alkohole	$\frac{C_4H_5}{H}O_2$	$\frac{C_4H_4}{H_2}O_4$	$\frac{C_6H_5}{H_3}O_6$
Die Oxydhydrate	$\frac{M'}{H}O_2$	$\frac{M''}{H_2}O_4$	$\frac{M'''}{H_3}O_6$

worin M' ein metallisches Radikal ist, welches H ersetzt.
„ M'' „ „ „ „ „ H_2 „
„ M''' „ „ „ „ „ H_3 „

Die Radikale M'M''M'' entsprechen augenscheinlich den Radikalen A'A''A''' der einbasischen, zweibasischen und dreibasischen Säuren.

Hier folgen einige Beispiele verschiedener Oxydhydrate:

Einsäurige Oxydhydrate *) $\frac{K}{H}O_2$, $\frac{Ca}{H}O_2$ etc.

Hier wird H von K, Ca substituirt.

Zweisäurige Oxydhydrate **) $\frac{Pt}{H_2}O_4$, $\frac{Sn}{H_2}O_4$.

Hier werden H_2 von Pt und Sn substituirt.

Dreisäurige Oxydhydrate ***) $\frac{Al_2}{H_3}O_6$, $\frac{Cr_2}{H_3}O_6$, $\frac{Fe_2}{H_3}O_6$.

Hier werden H_3 von Al_2, Cr_2, Fe_2 substituirt.

§. 6. Ebenso, wie die Säuren Anhydride geben, eben solche Anhydride geben die Alkohole und die mineralischen Oxydhydrate. Diese Anhydride der Oxydhydrate — wasserfreie Oxyde — werden durch ähnliche Formeln ausgedrückt, wie die Anhydride der Säuren, und zwar:

---

*) M' = K, Ca u. s. w.
**) M'' = Pt, Sn.
***) M''' = Al_2, Cr_2, Fe_2.

Die Typen	$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}O_2$	H_2O_2	$\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}O_6$.
Die Anhydride der Säuren	$\begin{matrix}A'\\A'\end{matrix}O_2$	$A''O_2$	$\begin{matrix}A'''\\A'''\end{matrix}O_6$.
Die wasserfreien Oxyde	$\begin{matrix}M'\\M'\end{matrix}O_2$	$M''O_2$	$\begin{matrix}M'''\\M'''\end{matrix}O_6$.

Zum Beispiel:

Wasserfreie einsäurige Oxyde	$\begin{matrix}K\\K\end{matrix}O_2$,	$\begin{matrix}Ca\\Ca\end{matrix}O_2$ etc.	
Wasserfreie zweisäurige Oxyde	PtO_2,	SnO_2.	
Wasserfreie dreisäurige Oxyde	$\begin{matrix}Al_2\\Al_2\end{matrix}O_6$,	$\begin{matrix}Cr_2\\Cr_2\end{matrix}O_6$,	$\begin{matrix}Fe_2\\Fe_2\end{matrix}O_6$.

§. 7. Durch Substitution des Wasserstoffs in den Oxydhydraten durch andere Metalle entstehen gemischte Oxyde, welche den gemischten Aethern ähnlich sind (*Aetheres mixti*).

Einsäurige Oxyde	$\begin{matrix}M'\\N\end{matrix}O_2$		
Zweisäurige Oxyde	$\begin{matrix}M''\\NH\end{matrix}O_4$	$\begin{matrix}M''\\N_2\end{matrix}O_4$	
Dreisäurige Oxyde	$\begin{matrix}M'''\\NO_6\\H_2\end{matrix}$	$\begin{matrix}M'''\\N_2O_6\\H\end{matrix}$	$\begin{matrix}M'''\\N_3\end{matrix}O_6$

worin N das Metall ausdrückt, welches 1 Atom H substituirt, z. B.

$$\left.\begin{matrix}Al_2\\K\\H_2\end{matrix}\right\}O_6\,(Al_2O_3, KO, 2HO)$$
$$\left.\begin{matrix}Sn\\K\\H\end{matrix}\right\}O_4 + 2aq.\,(SnO_2, KO, 3HO)$$

sind Verbindungen solcher Art.

§. 8. Durch Substitution des Wasserstoffs der Oxydhydrate mit Säureradikalen entstehen *Salze*: durch vollständige Substitution *neutrale*, durch unvollständige Substitution basische; ähnlich dem, wie bei vollständiger Substitution des Wasserstoffs der Säuren sich *neutrale*, und bei nicht vollständiger Substitution sich *saure* Salze bilden. Die Salze, welche durch Substitution des Wasserstoffs in den Oxydhydraten durch die Radikale der einbasischen Säuren entstehen, werden folgende Formeln haben:

Die Salze der einsäurigen Oxyde: $\begin{matrix} M' \\ A' \end{matrix} O_2$

Die Salze der zweisäurigen Oxyde:

basische $\begin{matrix} M'' \\ H \\ A' \end{matrix} O_4$

neutrale $\begin{matrix} M'' \\ A'_2 \end{matrix} O_4$

Die Salze der dreisäurigen Oxyde:

basische $\begin{matrix} M''' \\ H_2 \\ A' \end{matrix} O_6, \begin{matrix} M''' \\ H \\ A'_2 \end{matrix} O_6.$

neutrale $\begin{matrix} M''' \\ A'_3 \end{matrix} O_6.$

Mit den zweibasischen und dreibasischen Säuren werden die Oxyde ebenfalls verschiedene Salze geben; *neutrale*, *basische* und *saure*, deren Formeln ähnlich den vorigen ausgedrückt werden. — Die Reaktion der doppelten Zersetzung der Säuren und der Oxyde unter einander werden wir der Anschaulichkeit wegen durch die Einwirkung der Chlorverbindungen auf die wasserhaltigen Verbindungen ausdrücken. Wenn die Chlorverbindung der Säure oder des Oxyds auf die wasserhaltige Verbindung einwirkt, dann verbindet sich das Chlor mit dem Wasserstoff und scheidet sich als Salzsäure aus und die Rückstände verbinden sich darauf zur Bildung des Salzes des Wassertypus. Hiebei erhält man, je nach der Qualität und Quantität des als HCl ausgeschiedenen Wasserstoffs, ein neutrales, saures oder basisches Salz.

Gesetzt, dass Al_2Cl_3 (der Typus H_3Cl_3) auf $2 \left(\begin{matrix} S_2O_4 \\ H_2 \end{matrix} O_4\right)$ einwirkt, so entsteht ein *saures Salz*.

$$2\left\{\begin{matrix} S_2O_4 \\ H_2 \end{matrix} O_4\right\} + Al_2Cl_3 = 3ClH + \underbrace{\left.\begin{matrix} (S_2O_4)^2 \\ Al_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_8}_{\text{saures Salz.}} = \left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ Al_2{}^1/_2 \\ H^1/_2 \end{matrix}\right\} O_4.$$

In diesem sauren Salze kann H durch Metalle, z. B. Kalium, ersetzt werden; so entsteht alsdann das Salz

$$\left.\begin{matrix} (S_2O_4)^2 \\ Al_2 \\ K \end{matrix}\right\} O_8 \text{ (Alaun)} = \left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ Al_2{}^1/_2 \\ K^1/_2 \end{matrix}\right\} O_4.$$

Wenn aber $S_2O_4Cl_2$ auf $\begin{matrix}Al_2\\H_3\end{matrix}O_6$ einwirkt, so erhält man ein basisches Salz

$$S_2O_4Cl_2 + \begin{matrix}Al_2\\H_3\end{matrix}O_6 = 2HCl + \underbrace{\left.\begin{matrix}Al_2\\H\\S_2O_4\end{matrix}\right\}O_6}_{\text{basisches Salz*)}}.$$

Wenn endlich $3(S_2O_4Cl_2)$ auf $2\left(\begin{matrix}Al_2\\H_3\end{matrix}O_6\right)$ einwirkt, oder $2\,Al_2Cl_3$ auf $3\left(\begin{matrix}S_2O_4\\H_2\end{matrix}O_4\right)$ einwirkt, so entsteht in beiden Fällen ein und dasselbe *neutrale Salz*.

$$\left.\begin{matrix}(Al_2)^2\\(S_2O_4)^3\end{matrix}\right\}O_{12} \text{ (schwefelsaure Thonerde)} = \left.\begin{matrix}Al_2\\(S_2O_4)^{3/2}\end{matrix}\right\}O_6.$$

Solche Formeln sind nicht so einfach wie die Formeln Gerhardt's, doch sind sie, meiner Ansicht nach, darum vorzuziehen, weil sie die chemischen Eigenschaften der Körper, so wie die Haupt-Reaktionen, welche die Oxyde unterscheiden, ausdrücken.

§. 9. Die Chlorverbindungen der Oxyde, entsprechen den Chloranhydriden der Säuren, und werden durch die Formeln ausgedrückt:

Typen	HCl,	H_2Cl_2,	H_3Cl_3.
Chlorverbindungen	$M'Cl$,	$M''Cl_2$,	$M'''Cl_3$.

Zum Beispiel:

Die Chlorverbindungen

der einsäurigen Oxyde:	KCl,	$CaCl$ u. s. w.
der zweisäurigen Oxyde:	$PtCl_2$,	$SnCl_2$
der dreisäurigen Oxyde:	Al_2Cl_3,	Cr_2Cl_3, Fe_2Cl_3.

Bei der Copulation der Oxyde $\begin{matrix}M''\\H_2\end{matrix}O_4$ und $\begin{matrix}M'''\\H_3\end{matrix}O_6$ mit HCl können noch Zwischenverbindungen sich bilden, welche wegen der unvollständigen Abscheidung des Wasserstoffs entstehen; es können namentlich folgende Körper gebildet werden:

*) Der Typus des Salzes hängt von dessen Eigenschaften ab: ein saures Salz bezieht sich auf den Typus der Säure, ein basisches und neutrales Salz auf den der Base.

$$\begin{matrix} M'' \\ HO_2; \\ Cl \end{matrix} \qquad \begin{matrix} M''' \\ H_2O_4; \\ Cl \end{matrix} \qquad \begin{matrix} M''' \\ HO_2. \\ Cl_2 \end{matrix}$$

Hierher gehört z. B. die Verbindung $2Cr_2Cl_3, Cr_2O_3, 9HO$, ›ren Formel ist:

$$\left.\begin{matrix} Cr_2 \\ H \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} O_2 + 2aq.$$

In der organischen Chemie sind entsprechende Verindungen bekannt, z. B. für Glycerin. Entsprechende Verindungen für Säuren sind ebenfalls bekannt, z. B. $2SO_3, HCl$ ist eine Verbindung dieser Art $\left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ H \\ Cl \end{matrix}\right\} O_2.$

§. 10. Es ist bekannt, dass Phosphorsäure (dreibasische), indem sie H_2O_2 verliert, in einbasische übergeht ınd zwar: $\begin{matrix} PO_2 \\ H_3 \end{matrix} O_6$ giebt $\begin{matrix} PO_2 \\ H \end{matrix} O_4$ (der Typus H_4O_4, worin PO_2 3H ersetzt). Aehnliche Verbindungen können Oxyde $\begin{matrix} M''' \\ H_3 \end{matrix} O_6$ geben und zwar:

$$\begin{matrix} M''' \\ H_3 \end{matrix} O_6 \text{ giebt } \begin{matrix} M''' \\ H \end{matrix} O_4,$$

voraus durch Substitution von H mittelst eines Metalls lie Verbindung $\begin{matrix} M''' \\ N \end{matrix} O_4$ entstehen kann.

Die Oxyde

$\begin{matrix} Al_2 \\ Mg \end{matrix} O_4$ (Al_2O_3MgO), $\begin{matrix} Fe_2 \\ Fe \end{matrix} O_4$ (F_2O_3FeO), $\begin{matrix} Cr_2 \\ Fe \end{matrix} O_4$ (Cr_2O_3FeO)

ind Verbindungen solcher Art.

§. 11. Bei solcher Ansicht dieses Gegenstandes darf nan annehmen, dass ein und dasselbe Metall verschieene Mengen Wasserstoff substituiren, verschiedene Aequialente haben kann. Z. B. in $\begin{matrix} Pt \\ H \end{matrix} O_2$ und $\begin{matrix} Pt \\ H_2 \end{matrix} O_4$ wird H und H_2 von Pt ersetzt. Dasselbe kommt in der organischen hemie vor, wo ebenfalls die Radicale einer und derselben usammensetzung verschiedene Mengen Wasserstoff ertzen können, z. B. in $\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} O_2$ und $\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix} O_6$ wird H und H_3 durch C_6H_5 ersetzt.

XLVII.

Ueber die Analyse der Knochen.

Von

H. Bonnet.

(Compt. rend. 1857. t. XLV. (No. 1.) p. 7.)

Die vorhandenen Analysen von Knochen weichen so sehr von einander ab, dass sie wenig Vertrauen verdienen.

Diese Verschiedenheiten haben ihren Grund in den verschiedenen Bestimmungsweisen des phosphorsauren Kalkes $PO_5,3CaO$, und der phosphorsauren Magnesia $PO_5,3MgO$, welche sich ersterem ganz ähnlich verhält; sowie noch in folgenden zwei Punkten:

1) Man hat die Menge des im Knochen enthaltenen Wassers bestimmen wollen, was, wie ich glaube, unmöglich ist. Den frischen Knochen hat man zu dem Zwecke unter einen starken Wasserstrom gebracht, um ihn von Fett und Blutgefässen etc. zu reinigen, welche nicht dazu gehören. Auf diese Weise hat man aber in der Analyse ein Wasser berechnet, welches man selbst zugeführt hat, oder wenn man nicht gewaschen hat, so ist das Wasser des Fettes, der Gefässe etc. vorhanden.

2) Durch Einäschern des gewogenen und getrockneten Knochens in der Muffel erhält man aus der Differenz nicht das Gewicht der organischen Substanz; denn man muss, um die organische Substanz zu verbrennen, eine viel zu hohe Temperatur anwenden und entzieht dadurch den Aschenbestandtheilen Kohlensäure, die man nicht in Rechnung bringt.

Mein Verfahren bei der Analyse des Knochens ist folgendes: Auf eine Scheibe des Knochens lässt man aus einem Hahne einen starken Wasserstrom fliessen, so dass das Wasser mit Gewalt in die Poren eindringt und das Fett etc. etc. entfernt. Es bleibt von demselben aber immer noch etwas zurück, wie man unter dem Mikroskop

sieht, was erst durch Behandlung des Knochens mit Alkohol und Aether entfernt werden kann, wobei nur die wesentlichen Bestandtheile des Knochens zurückbleiben. Darauf trocknet man im Luftbade bei 74—80°, lässt erkalten und wägt. Das erhaltene Gewicht sei D.

Nun erhitzt man die Scheibe des Knochens so lange in einer Muffel, bis die organische Substanz verbrannt ist, wiegt zurück und erhält ein gewisses Gewicht D'. Darauf löst man in reiner Salzsäure, welche die Phosphate von Kalk und Magnesia und den kohlensauren Kalk als Chlorür löst.

Man fällt nun die sämmtliche Phosphorsäure durch Eisenchlorid bei Gegenwart von essigsaurem Natron und berechnet die Menge derselben aus dem Niederschlage; es sei diese R.

Die abfiltrirte Flüssigkeit, vereinigt mit den Waschwässern, enthält Chlorcalcium, Chlormagnesium und das überschüssig zugesetzte Eisenchlorid; letzteres wird durch Ammoniak entfernt und aus dem Filtrate durch oxalsaures Ammoniak sämmtlicher Kalk ausgefällt. Derselbe wird auf einem getrockneten und gewogenen Filter abfiltrirt und im getrockneten Zustande gewogen oder besser nach dem Verbrennen sammt Filterasche in einer Platinschale mit Schwefelsäure behandelt und als schwefelsaurer Kalk bestimmt. Das durch Rechnung hiebei erhaltene Gewicht des Kalkes sei P.

Die Magnesia wird nun aus dem ammoniakalischen Filtrate durch phosphorsaures Natron ausgefällt und gewogen. Da man weiss, dass die phosphorsaure Magnesia in den Knochen die Zusammensetzung: $PO_5,3MgO$ hat, so kann man aus dem erhaltenen Gewichte der MgO das der zugehörigen PO_5 berechnen; sie sei = R'.

Die Differenz aus R — R' = der Phosphorsäure des phosphorsauren Kalkes, und es kann nun der phosphorsaure Kalk selbst berechnet werden. Die sich hieraus ergebende Menge des Kalkes sei = P', sie giebt von dem Gewicht P des sämmtlichen Kalkes abgezogen die Menge des als kohlensauren Kalk vorhandenen Kalkes und folglich den kohlensauren Kalk selbst.

Es sei d die darin enthaltene Kohlensäure; wird sie addirt zum Gewichte D' des Verbrennungsrückstandes, der in der Muffel Kohlensäure verloren hatte, so ist:

D' + d = dem Gewichte der Aschenbestandtheile d. Knochens, u. D — (D' + d) = „ „ „ organischen Bestandtheile des Knochens, sowie endlich D = D' + d + [D — (D' + d)].

XLVIII.
Ueber die Theorie der Verseifung und die Bildung der Aether.

Von

J. Bouis.

(Compt. rend. 1857. t. XLV. (No. 1) p. 35.)

Einige nehmen an, dass sich beim Verseifen eines Fettes mit einer kleinen Menge eines Alkalis, eine Verbindung dieses Alkalis mit dem Fette ohne Austreten von Glycerin bilde. Es ist daraus die Theorie der Stearoglycerate entstanden, die sich auf folgenden Versuch gründet:

Zu einer ätherischen Auflösung von Stearin fügt man Alkohol und dann so lange Kali bis ein Niederschlag entsteht. Erhitzt man die Flüssigkeit, so klärt sie sich und scheidet bei der Zersetzung mit einer Mineralsäure, wie man glaubt, Stearin ab.

Wenn man den beschriebenen Versuch wiederholt, so kann man sich leicht überzeugen, dass das Kali in Berührung mit dem aufgelösten Fette dieses verseift und Stearinäther bildet. Nun halten der Aether und das stearinsaure Kali das Stearin in Auflösung; sättigt man aber das Alkali mit einer Säure, so scheidet sich Stearin aus, das die entstandene Stearinsäure und den Aether aufnimmt. Dies beweist der niedrigere Schmelzpunkt der Mischung.

Aus verschiedenen Versuchen ersah ich, dass in allen en Fällen, wo man das Fett mit einer zur vollkommenen 'erseifung unzureichenden Menge von alkalischer Kali- ısung verseifte, Aether der Fettsäuren entstehen, während ich gleichzeitig Glycerin ausscheidet.

Um die Bildung von Aethern oder von freien Fett- äuren zu beweisen, habe ich die neutrale Substanz mit iner titrirten alkoholischen Kalilösung verseift, dann ge- au mit titrirter Schwefelsäure gesättigt und die ausge- chiedenen Produkte vollkommen ausgewaschen. Die 'ässrige Lösung wurde in der Leere oder im Wasserbade erdampft, mit Alkohol das Glycerin ausgezogen, wobei as schwefelsaure Kali rein zurückblieb. Die auf dem ilter zurückgebliebenen festen Substanzen wurden nach em Trocknen in Aether gelöst und mit Kalk behandelt. us dem getrockneten Rückstande zog kalter Alkohol den 'ettsäureäther aus, warmer Aether die neutrale, nicht ver- eifte Substanz und zurückblieb der mit den freigeworde- en Fettsäuren verbundene Kalk.

Die fast augenblickliche Bildung der Aether (ein oder wei Minuten genügen) unter dem Einflusse der Alkalien st sehr auffallend. Die Erklärung dieser Erscheinung rgiebt sich sehr einfach aus der Constitution der neutra- n Fette.

Die Verseifung der Fette durch eine alkoholische Kali- ısung geschieht sehr rasch und sehr bequem, wie dies chon Pelouze (s. dies. Journ. LXV, p. 305) gezeigt hat. ch füge jedoch hinzu, dass man überschüssiges Alkali an- 'enden und vor dem Zusatz der Mineralsäure den über- chüssigen Alkohol verdampfen muss, wenn man die Bil- ung von Aethern vermeiden will, die mit der Fettsäure emengt bleiben und ihren Schmelzpunkt erniedrigen.

Diese Versuche führen mich auf die Säuerung der eutralen Fette mittelst einer kleinen Menge Alkalis. Pe- ›uze (dies. Journ. LXVIII, 141) hat neuerdings das zweck- ıässige Verfahren Milly's beschrieben, nach welchem ıan bei der Verseifung nur $^1/_4$ — $^1/_5$ der gewöhnlichen alkmenge bedarf und desshalb natürlich auch an Schwe- lsäure erspart. Nachdem dieses Verfahren bereits in

mehreren Fabriken eingeführt ist, kann ich die verschiedenen Phasen der Operation beschreiben und die Ursache von der ich die Säuerung ableite, angeben.

Um ein klares Bild zu erhalten, wollen wir annehmen es sei reines Stearin zu verseifen. Man könnte glauben, es entstünde durch Behandlung des Stearins mit einer kleinen Menge Alkali Monostearin oder Distearin und ein neutrales Salz, wie folgende Gleichungen zeigen:

$$\underbrace{C_{114}H_{110}O_{12}}_{\text{Tristearin.}} + CaO + HO = \underbrace{C_{78}H_{76}O_{10}}_{\text{Distearin.}} + \underbrace{C_{36}H_{35}O_3,\ CaO}_{\text{Stearins. Kalk.}},$$

$$C_{114}H_{110}O_{12} + 2CaO + 2HO = \underbrace{C_{42}H_{42}O_8}_{\text{Monostearin.}} + 2(C_{36}H_{35}O_3,\ CaO).$$

Die zahlreichen und abgeänderten Versuche, welche ich gemacht habe, lieferten mir immer Glycerin und unverändertes Tristearin. Dagegen erklärt sich die Reaction leicht, wenn wir nach Wurtz annehmen, dass das Glycerin derivirt von 3 Molekülen Wasser, in welchen 3 Atome Wasserstoff durch 3 Atome des Kohlenwasserstoffs C_6H_5 ersetzt sind.

$$\left.\begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6 \qquad \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6.$$

In diesem Falle würde das Tristearin oder das natürliche Stearin sein:

$$\left.\begin{matrix} 3(C_{16}H_{35}O_2) \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} O_6$$

und wenn man auf geeignete Weise dasselbe mit 3, 2 oder 1 Aeq. wasserhaltiger Base behandelt, so wird man neutrales Stearat allein oder neutrales und saures erhalten können durch Substitution des Kohlenwasserstoffs C_6H_5 durch 3 Aeq. Wasserstoff oder Metall.

$$\left.\begin{matrix} C_{36}H_{35}O_2 & O_2 \\ C_{36}H_{35}O_2(C_6H_5) & O_2 \\ C_{36}H_{35}O_2 & O_2 \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} HM & O_2 \\ HM & O_2 \\ HM & O_2 \end{matrix}\right\} =$$

$$= \left\{\begin{matrix} C_{36}H_{35}O_2 & O_2 \\ \quad M & \\ C_{36}H_{35}O_2M & O_2 \\ \quad M & \\ C_{36}H_{35}O_2 & O_2 \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6.$$

$$\left.\begin{array}{ll} C_{36}H_{35}O_2 & O_2 \\ C_{36}H_{35}O_2(C_6H_5) & O_2 \\ C_{36}H_{35}O_2 & O_2 \end{array}\right\} + \left\{\begin{array}{ll} HM & O_2 \\ HM & O_2 \\ HM & O_2 \end{array}\right\} =$$

$$= \left\{\begin{array}{ll} C_{36}H_{35}O_2 & O_2 \\ \qquad M & \\ C_{36}H_{35}O_2M & O_2 \\ \qquad M & \\ C_{36}H_{35}O_2 & O_2 \end{array}\right\} + \left\{\begin{array}{c} C_6H_5 \\ H_3 \end{array}\right\} O_6.$$

Diese Art der Darstellung des Stearins erklärt gut, wie mit einem Aequivalent Base eine Säure hervorgebracht werden kann; sie giebt uns auch den Schlüssel zur Bildung der oben bezeichneten Aether.

So werden z. B. bei Behandlung des Stearins mit 2 Aeq. Kali, in Alkohol gelöst, 2 Aeq. stearinsaures Kali und 1 Aeq. Stearinsäureäther gebildet:

$$\left.\begin{array}{ll} C_{36}H_{35}O_2 & O_2 \\ C_{36}H_{35}O_2(C_6H_5) & O_2 \\ C_{36}H_{35}O_2 & O_2 \end{array}\right\} + \left\{\begin{array}{ll} KH & O_2 \\ KH & O_2 \\ (C_4H_5)H & O_2 \end{array}\right\} =$$

$$= \left\{\begin{array}{ll} C_{36}H_{35}O_2K & O_2 \\ C_{26}H_{35}O_2K & O_2 \\ C_{36}H_{35}O_2(C_4H_5) & O_2 \end{array}\right\} + \left\{\begin{array}{c} C_6H_5 \\ H_3 \end{array}\right\} O_6.$$

Für diejenigen, welche weniger mit derartigen Formeln vertraut sind, drücke ich dies folgendermaassen aus:

Die neutralen Fette sind betrachtet worden als bestehend aus 3 Aeq. Säure auf 1 Aeq. Glycerin; man wird also, wenn man 1 Aeq. Säure durch 1 Aeq. Base ersetzen lässt, ein neutrales Salz erhalten und in Folge dieser molekularen Erschütterung wird die geringste Ursache hinreichen, um Wasser zu binden und die 2 andern Aeq. Säure frei zu machen; denn:

$$\underbrace{C_{114}H_{110}O_{12}}_{\text{Tristearin.}} = 3\underbrace{(C_{36}H_{36}O_4)}_{\text{Stearinsäure.}} + \underbrace{C_6H_8O_6}_{\text{Glycerin.}} - 6HO;$$

daher:

$$C_{114}H_{110}O_{12} + CaO + 5HO = C_{36}\left\{\begin{array}{c} H_{35} \\ Ca \end{array}\right\}O_4 + 2(C_{36}H_{36}O_4)$$
$$+ C_6H_8O_6.$$

XLIX.
Ueber die Auffindung des Strychnins in vergifteten Leichnamen.

In der Absicht, den üblen Geruch faulender Leichen, zu beseitigen, hat J. Horsley (*Report of the Brit. Assoc.* 1856. *Not. and Abstr. p.* 53) versucht, Chlorkalk in Anwendung zu bringen. Um zu wissen, ob Chlorkalk nicht etwa das Strychnin zerstöre, wurde zuvor eine schwache essigsaure Lösung des Alkaloids mit der Lösung gewöhnlichen Bleichkalks ersetzt. Es schied sich ein weisser Niederschlag aus, der ausgewaschen in Ueberschuss von Essigsäure und verdünnter Schwefelsäure sich nicht löst, aber leicht in Alkohol und am besten in Eisessig, auch in alkalischen Flüssigkeiten ist er löslich.

Als die faulende Leber eines Hundes mit etwas Strychnin vermischt und mit Chlorkalk behandelt wurde, so lange noch Fällung entstand, erhielt man einen Niederschlag von thierischen Stoffen, der getrocknet, gepulvert, mit Essigsäure und Alkohol extrahirt eine Lösung gab, die beim Eindampfen allen Chlorgeruch verlor und essigsaures Strychnin enthielt.

In mehren Fällen von Vergiftung mit Strychnin machte der Verf. (a. a. O. p. 55) die Erfahrung, dass das Strychnin auf keine Weise zu entdecken war und er ist der Ansicht, dass dasselbe eine unlösliche Verbindung mit irgend einer organischen Materie eingegangen sei, wie es z. B. mit der Eiweisslösung thut. Die Thiere, welche vergiftet wurden, waren vier Ratten und ein Hund. Zwei der Ratten erhielten $^1/_4$ Grain, eine in Intervallen von 2 Stunden 1 Grain und diese waren nach 12 Stunden todt, eine vierte bekam $^3/_4$ Grain und wurde nach 4 oder 5 Tagen von einem Hunde getödtet. Die ersten drei Leichname wurden drei Stunden nach dem Tode untersucht. Der Hund bekam 2 Grain Strychnin in Löschpapier gewickelt, befand sich nach 5 Stunden noch anscheinend wohl, war aber am an-

ərn Morgen todt. Das im Magen befindliche Papier ent-
elt fast noch alles Strychnin.

Stev. Macadam (*Report of the Brit. Assoc.* 1856. *Not.*
ıd Abstr. p. 55) hat ebenfalls Untersuchungen über die
uffindung des Strychnins in Leichen angestellt und ist
ıbei zu folgenden Ergebnissen gekommen.

Das Gift wird während des Lebens und bei nachfol-
əndem Tod durch Fäulniss nicht wesentlich zerstört und
ınn nachgewiesen werden, selbst wenn die geringsten
osen gegeben wurden, die noch nicht einmal eine phy-
ologische Wirkung ausgeübt haben. In manchen Fällen
əss sich das Strychnin im Magen, Intestinalien, Blut,
rin und Muskeln nachweisen, in andern nur im Magen
ıd Eingeweiden, nicht in den Muskeln.

Brechweinstein, salzsaures Morphin, Schierlingsextract
ıd Coniin beeinträchtigen die Auffindung des Strychnins
keiner Weise, aber sie verzögern vielleicht den Eintritt
əs Tetanus.

In Thieren, die $2^1/_2$ und $3^1/_2$ Jahr vor der Unter-
ıchung mit Strychnin getödtet waren, konnte das Alkaloid
əch deutlich nachgewiesen werden.

Die Methode, deren sich der Verf. bei der Aufsuchung
əs Strychnins bedient, ist folgende. Die in feine Stücken
ərschnittene thierische Substanz wird mit einer verdünn-
n Oxalsäurelösung 24 Stunden lang digerirt und die
lüssigkeit colirt. Die Waschwässer vereinigt man mit
ər Colatur, erhitzt zum Kochen, um die Eiweissstoffe zu
əaguliren und filtrirt noch warm durch Papier. Zu dem
iltrat wird Thierkohle gegeben und die Masse unter häu-
gem Umrühren 24 Stunden lang stehen gelassen. Dann
ecantirt man und wäscht die Kohle auf einem Filter gut
ıs. Sie enthält das Strychnin, und um dieses auszu-
ehen, wird die zuvor getrocknete Kohle mit heissem Al-
əhol erschöpft. Die alkoholische Lösung liefert in der
egel beim Verdampfen das Strychnin in einem zur
'üfung mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali ge-
gneten Zustande. Ist dies nicht der Fall, so wird der
ərdampfungsrückstand nochmals mit Oxalsäure und

Kohle behandelt und wie vorher beschrieben weiter verfahren. Weinsäure kann auch statt der Oxalsäure in Anwendung kommen, aber Salzsäure und Essigsäure wurden für ungenügend befunden.

L.
Chromsaures Strychnin und Brucin.

Eine Lösung von essigsaurem Strychnin wird nach J. Horsley (*Report of the Brit. Assoc.* 1856. *Not. and Abstr. p.* 53) so vollständig durch Chromsäure niedergeschlagen, dass die Lösung farblos wird und kaum noch Spuren von Bitterkeit zeigt. Man nimmt am besten 1 Th. zweifach chromsaures Kali, 14 Th. Wasser und davon das zweifache Volumen concentrirter Schwefelsäure und setzt zu diesem Gemisch die Lösung des essigsauren Strychnins. Wendet man die chromsaure Lösung verdünnter an, so bilden sich zuerst Gruppen kleiner Krystalle, dann Würfel an den Wänden des Glases, in concentrirtem Zustande aber entsteht sogleich ein goldfarbiger Niederschlag, selbst wenn die Strychninlösung äusserst verdünnt angewendet wird. Nimmt man einfach chromsaures Kali, so fällt das chromsaure Strychnin amorph nieder. Jeder dieser Niederschläge zeigt gegen concentrirte Schwefelsäure das bekannte Verhalten.

Ein ähnliches Verhalten gegen die chromsaure Lösung besitzt auch Brucin und das ausgeschiedene Salz färbt sich auch wie das chromsaure Strychnin am Licht dunkel; aber das Brucinsalz wird von Schwefelsäure nur orangeroth gefärbt und ist leichter löslich, auch kann es durch die verdünnte chromsaure Lösung nicht krystallisirt erhalten werden.

Vom chromsauren Blei sind die Salze der beiden Alkaloide leicht sowohl durch ihre Verfärbung am Licht, als auch durch ihre Verfärbung am Licht, als auch durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure zu unterscheiden.

Wird eine verdünnte Lösung essigsauren Strychnins it einem Tropfen einer Kaliumeisencyanürlösung (12 Grain ılz in 1 Drachm. Wasser) vermischt, so scheiden sich ɜlblich weisse Krystalle von Strychnin-Eisencyanür aus, e getrocknet auf gepulverten Eisenvitriol gelegt, nach efeuchtung mit Wasser erst eine blaue, dann bei Zusatz ›n Schwefelsäure und festem zweifach chromsauren Kali ie violette Färbung des Strychnins zeigen.

Auch schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak wird durch trychninlösung im Kochen entfärbt und man erhält Krysılle von Strychnin-Kupferoxyd mit etwas Ammoniak. Wenn iese trocken mit Schwefelsäure übergossen werden, entırben sie sich und bei Zusatz von chromsaurem Kali tritt trychninreaction ein.

LI.

Ueber die polyatomischen Alkohole.

Von

Berthelot.

(*Compt. rend.* 1857. t. XLV. (N. 5.) p. *175.*)

In meinen Untersuchungen über die Synthese der neualen Fette habe ich gezeigt, dass das Glycerin genau ieselben Beziehungen zum Alkohol zeigt, wie die dreiasiche Phosphorsäure zu der einbasischen Salpetersäure.

Der Alkohol bildet mit den Säuren nur eine Reihe eutraler Verbindungen, die Aether, während das Glycerin rei bestimmte Reihen neutraler Verbindungen bildet. Es erbindet sich 1 Aeq. Glycerin mit 1 Aeq. Säure, unter ustreten von 2 Aeq. Wasser; diese Verbindungen entprechen den Metaphosphaten; oder es verbinden sich Aeq. Säure mit 1 Aeq. Glycerin unter Austreten von Vasser zu den Pyrophosphaten entsprechenden Verbinungen; oder endlich 1 Aeq. Glycerin mit 3 Aeq. Säure

unter Elimination von 6 Aeq. Wasser zu den gewöhnlichen Phosphaten entsprechenden Verbindungen.

Mit einem Worte, das Glycerin ist ein dreiatomischer Alkohol. Wie aus meinen früheren Arbeiten über die Mannitverbindungen hervorgeht, gehören sowohl diese Idee, als auch das Wort dreiatomischer Alkohol mir an.

Meine Theorien, welche eine besondere Nomenclatur nöthig machten, sind gegenwärtig fast von allen Chemikern angenommen; denn sie drücken durch einfache Formeln die chemischen Verhältnisse der neutralen fetten Körper aus.

Man braucht nur auf das Glycerin, dasselbe als dreiatomischer Alkohol betrachtet, die verschiedenen Reactionen anzuwenden, welche der gewöhnliche Alkohol erleidet, sowohl durch die Säuren als auch durch die Oxydationsmittel etc., um die Bildung einer Menge von Verbindungen zu veranlassen, von denen einige neu, andere schon bekannt sind, aber bisher noch nicht mit dem Glycerin in Beziehung gebracht waren. Dieselben Betrachtungen gestatten auch gewisse physikalische Eigenschaften der natürlichen und künstlichen neutralen Fette annähernd zu berechnen, z. B. Dichte und Siedepunkt.

Dieselben Ansichten haben Bestätigung gefunden bei der Anwendung derselben auf verschiedene dem Glycerin analoge Körper, wie Mannit, Dulcin etc. (Dies. J. Bd. 67, p. 235 u. 69. p. 450.) Alle diese Körper sind in demselben Sinne, wie das Glycerin, polyatomische Alkohole.

Diese Thatsachen gestatten dieselben Theorien auf eine grosse Anzahl natürlicher Körper, wie Salicin, Populin, Tannin, Amygdalin etc. auszudehnen. Alle diese Körper sind fähig sich in 2, 3 oder 4 bestimmte Verbindungen zu spalten unter Aufnahme von Wasser und Regeneration eines der Glucose ähnlichen Zuckers.

Die Existenz eines dreiatomischen Alkohols führt zugleich auf diejenige einer grossen Anzahl zweiatomischer und sehr vieler einatomischer Alkohole. Denn jede Verbindung aus 1 Aeq. Glycerin mit 1 Aeq. Säure kann sich noch mit 2 neuen Aeq. irgend einer Säure verbinden: man kann sie daher betrachten als eine Art zweiatomischer

Alkohole und ferner kann sich jede Verbindung von 1 Aeq. Glycerin mit 2 Aeq. Säuren noch mit einem neuen Aeq. einer Säure verbinden, eine Eigenschaft, welche die einatomischen Alkohole charakterisirt. (Dies. Journ. Bd. 69. p. 454.)

In neuerer Zeit haben nun Wurtz und nach ihm Buff, Limpricht und Wicke mehrere zweiatomische Alkohole entdeckt, die hinsichtlich ihrer Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung als intermediäre Verbindungen zwischen den eigentlichen einatomischen Alkoholen und dem dreiatomischen Glycerin zu betrachten sind.

Obwohl die Constitution dieser neuen Verbindungen noch nicht so festgestellt ist wie die des Glycerins, obwohl namentlich noch keine neutralen Verbindungen zwischen derselben Säure und diesen Alkoholen, welche man als zweiatomische betrachtet, noch auch Verbindungen derselben mit zwei verschiedenen Säuren dargestellt worden sind, so geben doch die Reactionen der zweiatomischen Alkohole eine neue interressante Bestätigung meiner Ansichten und Versuche. de Luca und ich haben zur weiteren Controle dieser Theorien eine Reihe neuer Verbindungen durch die Vereinigung eines Aeq. Glycerin mit 2 und selbst 3 verschiedenen Säuren dargestellt.

LII.

Ueber die Verbindungen des Glycerins mit Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure und Essigsäure.

Von

Berthelot und **de Luca.**

(*Compt. rend.* 1857. t. XLV. (N. 5.) p. 178 u. (N. 7.) p. 244.)

I. Doppelverbindungen, entstanden durch Vereinigung des Glycerins mit Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoffsäure.

Chlorhydrodibromhydrin $C_6H_5Br_2Cl = C_6H_8O_6 + 2HBr + HCl - 6HO$.

Bromhydrodichlorhydrin $C_6H_5Cl_2Br = C_6H_8O_6 + 2HCl + HBr - 6HO$.

Trichlorhydrin $C_6H_5Cl_3 = C_6H_8O_6 + 3HCl - 6HO$.

Epidichlorhydrin $C_6H_4Cl_2 = C_6H_8O_6 + 2HCl - 6HO = C_6H_5Cl_3 - HCl$.

Die Regeneration des Glycerins aus allen diesen sauerstofffreien und mit den gechlorten oder gebromten Derivaten eines Kohlenwasserstoffes isomeren Körpern ist bemerkenswerth.

Sie führt aber zugleich zu interessanten Betrachtungen über die Analogien und Differenzen, welche zwischen den Reactionen isomerer Körper vorhanden sein können.

Im verflossenen Jahre machten wir das erste Beispiel einer solchen Reproduktion des Glycerins bekannt. Wir regenerirten es aus dem, obigen Verbindungen analogen Tribromhydrin, $C_6H_5Br_3$, einem dem gebromten Brompropylen C_6H_5Br, Br_2 isomeren Körper.

Die Existenz und die Eigenschaften des Tribromhydrins, ganz conform der allgemeinen Theorie der Glycerinverbindungen, wie sie der eine von uns entwickelt hat, führte uns darauf zu untersuchen, ob verschiedene Körper, von derselben Eigenschaft gleich geeignet wären, sich in Glycerin umbilden zu können.

Im Nachfolgenden geben wir einige Versuche, die wir in dieser Hinsicht, besonders mit zwei dem Tribromhydrin isomeren Körpern machten. Der eine dieser Körper ist kürzlich von Wurtz (D. J. Bd. 71. p. 110.) entdeckt und in Glycerin umgewandelt worden, der andere ist das bromirte Brompropylen.

Die Verbindung von Wurtz entsteht durch Behandlung des Glycerins mit Jodphosphor und darauffolgende Behandlung des entstandenen Allyljodwasserstoff-Aethers mit Brom. Die Verbindung liefert beim Behandeln mit Silbersalzen wieder Glycerin.

Trotz des Interesses, welches dieser Versuch durch seine Analogie mit den von uns mit dem Tribromhydrin ausgeführten Versuchen darbietet, zeigt er doch nicht die Umbildung des bromirten Brompropylens in Glycerin, wie

sie **Wurtz** ausgeführt zu haben glaubt. Die Verbindung, mit welcher er die Versuche machte, ist nämlich nicht identisch mit dem schon früher bekannten bromirten Brompropylen, sondern ist als ein neuer, dem Tribromhydrin isomerer Körper zu betrachten, dem er sich wegen seiner Reactionen und hinsichtlich seines Ursprungs anschliesst. Wir werden denselben mit dem Namen: *Isotribromhydrin* bezeichnen. Er unterscheidet sich vom bromirten Brompropylen durch seine physikalischen Eigenschaften und durch seine Reactionen. Das Isotribromhydrin kocht bei 217°, während das bromirte Brompropylen bei 192° kocht, also 25° niedriger, wie Cahours, der zuerst diesen Körper darstellte, gefunden und wir bestätigt haben. Ferner geben das Tribromhydrin und das Isotribromhydrin bei Einwirkung von Silbersalzen Glycerin, während wir bei gleicher Behandlung des mit ihm isomeren bromirten Brompropylen keine wahrnehmbare Menge von Glycerin erhalten konnten. Wir verwendeten zu diesem Versuch 100 Grm. bromirtes Brompropylen (erhalten aus Propylen, das durch Zersetzung des Amylalkohols in der Hitze dargestellt worden war) und eine äquivalente Menge buttersaures Silberoxyd. Das Ganze wurde gemischt mit Buttersäure und auf 130° während 4 Tagen erhitzt; es lieferte als Hauptprodukt Bibrompropylen, $C_6H_4Br_2$.

Nach wiederholter Behandlung, wobei das Entweichen von etwa sich bildendem Glycerin verhindert wurde, erhielt man blos 0,2 Grm. einer syrupdicken, zerfliesslichen Masse, welche Salze enthielt und nicht die Eigenschaften des Glycerins zeigte.

Diese Resultate zeigen also eine wesentliche Verschiedenheit zwischen den drei isomeren Verbindungen: Tribromhydrin, Isotribromhydrin und bromirtes Brompropylen. Die zwei ersten, vom Glycerin derivirend, sind fähig nach unsern und Wurtz's Versuchen Glycerin zu liefern, während das bromirte Brompropylen bis jetzt diese Eigenschaft nicht zeigte.

Um daher die Umbildung der Propylens in Glycerin darzuthun, genügt es nicht, den Versuch mit bromirten, von Glycerin derivirenden Verbindungen zu machen, son-

dern es ist nöthig mit dem Propylen selbst gebildete Körper anzuwenden.

In Hinsicht auf die erwähnten isomerischen Beziehungen schien es uns interessant vergleichend die Wirkung des Natriums und reducirender Agentien auf das Trichlorhydrin und auf die zwei mit dem Tribromhydrin isomeren Verbindungen zu untersuchen.

Das Trichlorhydrin verliert, mit Natrium erhitzt, sein Chlor und giebt Allyl:

$$C_6H_5Cl_3 + 3Na = C_6H_5 + 3NaCl.$$

Das Isotribromhydrin wird leicht von Natrium angegriffen, verliert aber schwer die ganze Menge seines Broms. Jedoch erhielten wir nach wiederholtem Behandeln mit Natrium eine geringe Menge Allyl. Diese Eigenschaft nähert daher das Isotribromhydrin gleichfalls dem Trichlorhydrin.

Das bromirte Brompropylen gab dagegen mit Natrium kein Allyl sondern Bibrompropylen, $C_6H_4Br_2$; es stimmt dies mit den von uns angegebenen Verschiedenheiten zwischen den Reactionen dieses Körpers und denen der isomeren Verbindungen überein.

Die Umwandlung des Trichlorhydrin, $C_6H_5Cl_3$ in Allyl, C_6H_5, nähert den ersteren Körper dem Bromallyl, $C_6H_5Br_3$ und dem Allyljodwasserstoffäther, C_6H_5I; denn alle drei Körper liefern beim Behandeln mit Natrium Allyl. Unter den drei Categorien der Verbindungen, von welchen diese Körper die Typen sind, kann aber nur eine regenerirt werden durch direkte Wirkung der Haloïde auf das Allyl, es ist dies diejenige, welche das Bromallyl in sich begreift. Sie ist die einzige, bei welcher die Synthese die Resultate der Analyse bestätigt und in welcher mit Grund die Präexistenz von Allyl anzunehmen ist.

Während sich das Trichlorhydrin, das Isotribromhydrin und das bromirte Brompopylen von einander durch die Einwirkung von Silbersalzen oder von Natrium unterscheiden, zeigt sich, dass sie mit Agentien behandelt, welche umgekehrte Substitutionsprodukte liefern, dieselben Produkte geben. So geben alle drei beim Erhitzen mit Wasser, Jodkalium und Kupfer auf 275° Propylen, C_6H_6

d Propylhydrür, C_6H_8.' Das Propylen ist daher das ge-
inschaftliche Band für alle diese Körper, ganz den Be-
hungen gemäss, welche wir zwischen diesem Kohlen-
sserstoff und dem Glycerin (D. J. 64. 193.) aufgefunden
ben.

Vergleicht man die vier neuen Glycerinverbindungen
t den sieben schon bekannten Verbindungen zwischen
m Glycerin und den Wasserstoffsäuren, so wird man hin-
chtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaf-
n zu nicht uninteressanten Bemerkungen geführt.

Diese physikalischen Anomalien entsprechen einer
esentlichen Differenz in den chemischen Eigenschaften.
e vier neuen Verbindungen sind wahrhaft neutral, viel
ständiger den Alkalien gegenüber und viel schwerer in
ycerin umzubilden als die sieben schon bekannten Körper.

Die Verbindungen des Glycerins mit den Wasserstoff-
uren scheinen daher zwei verschiedenen Categorien an-
gehören. Die Glieder der einen, analog unter sich, ent-
rnen sich bis zu einem gewissen Grade von den Glie-
rn der anderen und besitzen einen etwas verschiedenen
olecularzustand, wie die Verschiedenheit ihrer physika-
schen Eigenschaften und ihrer Reactionen beweist.

In dieser Hinsicht nähert sich das Isotribromhydrin
en vier neuen Glycerinverbindungen, denn seine Stabi-
tät, seine Reactionen sowie sein Kochpunkt stimmen mit
en Eigenschaften dieser Körper und namentlich mit denen
es Chlorwasserstoffdibromhydrins hinlänglich überein. Die
wei isomeren Tribromhydrine scheinen daher zu corre-
pondiren den zwei Categorien, welche die Verbindun-
en des Glycerins mit den Wasserstoffsäuren bilden.

I. Complexe Verbindungen, entstanden durch Vereinigung des Glycerins mit Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure und Essigsäure.

Nach verschiedenen Versuchen, complexe Verbindun-
en zu bilden durch succesive Reaction von zwei, drei
estimmten Säuren auf Glycerin wurden wir darauf ge-
hrt, um die Entstehung von zu complicirten Gemengen
u vermeiden, diese Säuren auf das Glycerin gleichzeitig

und im Entstehungsmomente wirken zu lassen. Man erzeugt die erwähnten Säuren in äquivalenten Mengen auf Kosten des Glycerins selbst, durch Behandlung desselben mit Chlor- und Bromessigsäure.

Man weiss, dass diese letzteren Verbindungen mit Wasser behandelt Essigsäure und Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure regeneriren:

$$C_4H_3ClO_2 + 2HO = C_4H_4C_4 + HCl.$$

Die Reaction dieser Körper auf Glycerin ist selbst in der Kälte ausserordentlich heftig. Sowohl wenn man mit reinem als mit Essigsäure gemischtem Glycerin arbeitet, erhält man das *Acetodichlorhydrin:*

$$C_{10}H_8Cl_2O_4 = C_6H_8O_6 + C_4H_4O_4 + 2HCl - 6HO,$$

eine neutrale, bei 205⁰ flüchtige Verbindung, die zersetzbar ist durch Baryt unter Regeneration von Glycerin, und durch Alkohol und Chlorwasserstoffsäure in Essigäther umgewandelt wird.

Das *Acetochlorhydrin*, $C_{10}H_9ClO_6 = C_6H_8O_6 + C_4H_4O_4 + HCl - 4HO$, ist ein neutraler, ungefähr bei 250⁰ flüchtiger Körper.

Das *Diacetochlorhydrin:*

$$C_{14}H_{11}ClO_8 = C_6H_8O_6 + 2C_4H_4O_4 + HCl - 6HO,$$

ist ein gegen 245⁰ flüchtiger Körper, der schwer frei von Triacetin zu erhalten ist.

Die Bromessigsäure gab analoge Verbindungen. Endlich gab das Glycerin mit gleichen Aequivalenten von Chlor- und Bromessigsäure behandelt, das *Acetochlorhydrobromhydrin:*

$$C_{10}H_8ClBrO_4 = C_6H_8O_6 + C_4H_4O_4 + HCl + HBr - 6HO,$$

eine neutrale, bei 228⁰ flüchtige Verbindung und die erste, in welcher drei verschiedene Säuren mit einem Aeq. Glycerin verbunden sind.

Nach diesen und früheren Angaben entstehen also bei Vereinigung der Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- und Essigsäure mit Glycerin wenigstens die folgenden 19 neutralen Verbindungen:

:hlorhydrin	$C_6H_7ClO_4$	$= C_6H_8O_6 + HCl - 2HO.$
)romhydrin	$C_6H_7BrO_4$	$= C_6H_8O_6 + HBr - 2HO.$
:etin	$C_{10}H_{10}O_8$	$= C_6H_8O_6 + C_4H_4O_4 - 2HO.$
›rhydrin	$C_6H_6Cl_2O_2$	$= C_6H_8O_6 + 2HCl - 4HO.$
nhydrin	$C_6H_6Br_2O_2$	$= C_6H_8O_6 + 2HBr - 4HO.$
hydrobromhydrin	$C_6H_6BrClO_2$	$= C_6H_8O_6 + HBr + HCl - 4HO.$
in	$C_{14}H_{12}O_{10}$	$= C_6H_8O_6 + 2C_4H_4O_4 - 4HO.$
:hlorhydrin	$C_{10}H_9ClO_6$	$= C_6H_8O_6 + C_4H_4O_4 + HCl - 4HO.$
›bromhydrin	$C_{10}H_9BrO_6$	$= C_6H_8O_6 + C_4H_4O_4 + HBr - 4HO.$
orhydrin	$C_6H_5Cl_3$	$= C_6H_8O_6 + 3HCl - 6HO.$
mhydrin	$C_6H_5Br_3$	$= C_6H_8O_6 + 3HBr - 6HO.$
ıydrodichlorhydrin	$C_6H_5Cl_2Br$	$= C_6H_8O_6 + 2HCl + HBr - 6HO.$
ıydrodibromhydrin	$C_6H_5Br_2Cl$	$= C_6H_8O_6 + 2HBr + HCl - 6HO.$
:tin	$C_{18}H_{14}O_{12}$	$= C_6H_8O_6 + 3C_4H_4O_4 - 6HO.$
›ochlorhydrin	$C_{14}H_{11}ClO_8$	$= C_6H_8O_6 + 2C_4H_4O_4 + HCl - 6HO.$
:trobromhydrin	$C_{14}H_{11}BrO_8$	$= C_6H_8O_6 + 2C_4H_4O_4 + HBr - 6HO.$
dichlorhydrin	$C_{10}H_8Cl_2O_4$	$= C_6H_8O_6 + C_4H_4O_4 + 2HCl - 6HO.$
)dibromhydrin	$C_{10}H_8Br_2O_4$	$= C_6H_8O_6 + C_4H_4O_4 + 2HBr - 6HO.$
chlorhydrobromhydrin	$C_{10}H_8ClBrO_4$	$= C_6H_8O_6 + C_4H_4O_4 + HCl + HBr - 6HO.$

Fünfzehn dieser Verbindungen sind wirklich dargestellt, während von den vier mit (*) bezeichneten die Existenz nicht zweifelhaft ist.

Dies ist die durch den Versuch am vollkommensten entwickelte Reihe von complexen Verbindungen, welche ein dreiatomischer Alkohol liefern kann. Die Verbindungen dieser Ordnung entstehen in allen Fällen, wenn man auf Glycerin zwei Säuren zugleich einwirken lässt, ganz ebenso wie der eine von uns Acetochlorhydrin erhielt durch gleichzeitige Einwirkung von Chlorwasserstoff- und von Essigsäure, oder Benzochlorhydrin, Valerochlorhydrin, Stearochlorhydrin, Butyrochlorhydrin etc. (s. d. J. 62. 458). Durch Einwirkung eines Gemisches von Buttersäure und Schwefelsäure auf Glycerin erhielten wir eine neutrale Verbindung, welche betrachtet werden kann als ein Gemenge von gleichen Theilen Tributyrin und einer Glycerinverbindung, welche zugleich Buttersäure und Schwefelsäure enthält, der *Dibutyrosulfurin*, $C_{22}H_{19}SO_{12} = C_6H_8O_6 + 2C_8H_8O_4 + SO_4H - 6HO$.

So erklären sich eine grosse Zahl von Thatsachen, die bei dem Studium der natürlichen Fette beobachtet worden sind und besonders die von Pelouze und Boudet nachgewiesene Existenz gewisser complexer krystallisirbarer Produkte, welche zwei Fettsäuren in Verbindung mit Glycerin enthalten. Alle diese Erscheinungen, deren theoretische Erklärung bis jetzt unvollständig war, erklären sich auf die einfachste Weise durch die Eigenschaften der polyatomischen Alkohole.

Um die Mannichfaltigkeit und Verschiedenheit der Verbindungen zu zeigen, von welcher diese Theorie die Existenz vorherzusehen gestattet, wird es genügen, folgende Zahlen anzuführen:

Das Glycerin bildet, indem es sich mit n Säuren zu gleichen Aequivalenten vereinigt n neutrale Verbindungen; mit 2 Aeq. dieser n Säuren, 1 zu 1, oder 2 zu 2 kann dieselbe $\frac{n(n+1)}{1.2}$ neutrale Verbindungen bilden; mit 3 Aeq. dieser n Säuren, genommen 1 zu 1, 2 zu 2 oder

3 zu 3, können $\frac{n(n+1)(n+2)}{1.2.3}$ neutrale Verbindungen entstehen.

Nimmt man die Existenz von 1000 verschiedenen, bestimmten Säuren an, eine Zahl, welche gegen die Wirklichkeit jedenfalls zurückbleibt, so würde die Anzahl der Glycerinverbindungen III. Ordnung gleich sein $\frac{1000.1001.1002}{1.2.3}$ — d. h. beinahe 2000 Millionen.

Man sieht, welche fast unendliche Verschiedenheit von complexen Verbindungen, die öfters analog oder identisch mit gewissen natürlichen Substanzen sind, hervorgebracht werden kann durch die Vereinigung einer kleinen Zahl von Verbindungen mit den polyatomischen Alkoholen.

LIII.

Ueber die künstliche Bildung des Glycerins.

Von

Ad. Wurtz.

(Compt. rend. 1857. t. XLV, (No. 7.) p. 248.)

In Beziehung auf die in vorstehender Abhandlung von Berthelot und de Luca ausgesprochene Ansicht über die von mir beschriebene Verbindung $C_6H_5Br_3$, aus welcher Glycerin regenerirt werden kann, glaube ich, zur Vermeidung von Irrthümern, einige Erläuterungen geben zu müssen.

Ich erinnere zu Anfang daran, dass ich in meiner Abhandlung (s. d. J. 71, p. 110.) nicht angab, das Propylengas oder das bromirte Brompopylen Cahours' in Glycerin umgewandelt zu haben. Der von mir in Glycerin umgebildelte Körper ist das feste Tribomür $C_6H_5Br_3$, welches ich *Allyltribomür* nenne und das durch Einwirkung von Brom auf Jodallyl entsteht.

Dieser Körper ist neu, ihn mit bromirtem Brompropylen zu verwechseln, wäre unmöglich. Letzteres ist flüssig und wird nicht bei —10° fest; siedet bei 195° und hat bei 23° eine Dichte gleich 2,392; es reagirt sehr langsam auf Silbersalze; durch alkoholische Kalilösung werden ihm die Elemente von Bromwasserstoffsäure entzogen, wie dies Cahours gezeigt hat und dasselbe in Bromür, $C_6H_4Br_2$ *) umgewandelt.

Das Allyltribomür krystallisirt in prächtigen Prismen, welche bei 16° schmelzen. Es kocht bei 217—218°. Seine Dichte ist bei 23° gleich 2,437. Es reagirt leicht auf Silbersalze und wird von alkoholischer Kalilösung unter Bildung eines ätherischen Produkts zersetzt. Alles dies habe ich selbst beobachtet und ich habe desshalb zuerst gefunden, dass bei Behandlung des Allylbromürs und des Allyljodürs mit Brom nicht derselbe Körper entsteht. Im Nachfolgenden will ich diese Verschiedenheit zu erklären suchen.

Das Propylengas ist ein zweiatomisches Radical, welches sich direkt mit 2 Aeq. Brom verbindet. Cahours hat gezeigt, dass sich das Bromallyl gegen Brom auf dieselbe Weise verhält. Die zwei hiebei entstehenden Körper, das Brompropylen und das bromirte Brompropylen sind diese Körper, welche zu demselben Typus gehören; sie sind Dibromüre, deren Formeln durch folgende Gleichungen ausgedrückt sind:

Typus.	Brompropylen.	Bromirtes Brompropylen.
$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_6H_6\\Br_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_6(H_5Br)\\Br_2\end{matrix}\right\}$

Ganz anders ist aber die Wirkung, wenn überschüssiges Brom auf Jodallyl reagirt; das Jod tritt aus und mit dem Radical Allyl, das dreibasisch wird, verbinden

*) Ich habe dieses Bromür in grosser Menge in der Absicht dargestellt Glykol, $C_6H_6O_6$ zu erhalten. Auch habe ich die von Cahours entdeckte Verbindung $C_6H_3Br_3$, dargestellt; sie reagirt bei erhöhter Temperatur auf Silbersalze. Ich hoffe mittelst dieser Reaction Glycerin $C_6H_8O_6$ zu erhalten.

sich 3 Aeq. Brom. Es entsteht dabei ein Körper, den ich Tribromür genannt habe (s. d. J. 71. 110.) um ihn vom bromirten Brompropylen zu unterscheiden. Die Constitution dieses Tribromürs kann durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

Typus.	Allyltribromür.
$\left.\begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ Br_3 \end{matrix}\right\}$

Wie dem auch sei, das Allyltribromür, isomer mit dem Tribromhydrin wie ich angegeben habe, derivirt vom Allyljodür in Folge einer wahren Molecularcomplication, welche einen Wechsel des Typus herbeiführt. Es gibt bei Reaction auf Silbersalze Glycerin, das also schliesslich aus dem Jodallyl entsteht.

Die Umbildung, welche ich mit dem Jodallyl vornahm, erkläre ich auf folgende Weise:

Bis jetzt hat man Glycerin nur aus natürlichen oder künstlichen Glycerinverbindungen, Glyceriden, oder mit einem Worte aus Fetten gemacht. Das Allyljodür ist gewiss kein Fett, obwohl man Glycerin daraus erhält. Es ist dasselbe vielmehr ein dem Jodwasserstoffäther analoger Körper, ein Glied der Allylreihe, einer einatomischen Reihe, welche vollkommen von der Glycerinreihe differirt und einem vollkommen verschiedenen Typus angehört. Indem man von der Allylreihe auf die Glycerinreihe übergeht, Glycerin mittelst Allyljodür, dem Produkte der Zersetzung und vollkommenen Umwandlung des Glycerins darstellt, bereitet man letzteres in der That künstlich. Man beachte, dass ich nicht von einer Synthese des Glycerins gesprochen habe, weil mein Ausgangspunkt nicht das Propylengas war. Uebrigens steht das Propylengas dem Allyljodür sehr nahe, weil man es als Allylhydrür ansehen kann.

Auf der andern Seite kann man selbst zulassen, dass der Versuch Allyljodür in Glycerin umzubilden, einen synthetischen Charakter hat. Ich habe weiter oben bemerkt, dass das Allyltribromür, welches Glycerin giebt, vom Jodallyl in Folge einer wahren Molocularcomplication derivirt und wenn man die Molecüle complicirt, so führt man in der That eine Synthese aus. Man bewirkt dieselbe,

wenn man einen Körper, nachdem er in seine einfachsten Elemente zertheilt worden ist, aus diesen Elementen wieder herstellt.

In dem Allyljodür, dem Produkte der Zersetzung des Glycerins, finden wir ein *einziges* Aeq. Jod verbunden mit der Gruppe C_6H_5, welche doch gewiss eine der Elemente des Glycerins ist, und mit welcher man dieses regeneriren kann. Es lässt sich der mit dem Jodallyl gemachte Versuch mit der Umwandlung des Eisenjodürs zuerst in Bromid und dann in Eisenoxydhydrat vergleichen.

LIV.

Verbindungen und Zersetzungsprodukte des Acetamids.

So wie unter den streng genommen neutralen Amiden das Benzamid eine Verbindung mit Salzsäure eingeht, so ist es auch nach A. Strecker's Versuchen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, 321.) mit dem Acetamid der Fall, andererseits vereinigt sich jedoch dieses Amid auch mit basischen Oxyden. Die Verbindungen, welche der Verf. dargestellt hat, sind folgende:

Salzsaures Acetamid bildet sich am leichtesten, wenn auf die Oberfläche der äusserlich abgekühlten Lösung des Acetamids in Aether-Alkohol Salzsäuregas geleitet wird. Es scheidet sich eine Menge Krystalle aus, die mit Aether gewaschen in warmem Alkohol gelöst und durch Aether wieder abgeschieden werden. Dieselben sind leicht in Wasser und Alkohol löslich, schmecken und reagiren stark sauer und bestehen, über Schwefelsäure getrocknet, aus $2 . (C_4H_5NO_2) + HCl$. Ihre alkoholische Lösung fällt nicht Platinchlorid, ausser beim Erwärmen, wo Zersetzung und Bildung von Salmiak statt findet. Die kalte Lösung scheidet nach längerem Kochen Krystalle von Salmiak aus.

Salpetersaures Acetamid entsteht beim Lösen des Amids in kalter concentrirter Salpetersäure. In flachen Gefässen der Luft ausgesetzt scheidet die Lösung farblose Krystalle aus, $C_4H_5NO_2\dot{H}\dddot{N}$, die stark sauer schmecken und reagiren, und beim Erhitzen verpuffen.

Acetamid-Quecksilberoxyd. Die mit Quecksilberoxyd in gelinder Wärme völlig gesättigte Lösung des Acetamids giebt beim Verdunsten im Vacuo Krystallrinden, die leicht in Wasser, wenig in Alkohol sich lösen, durch Kalihydrat erst beim Kochen, dnrch Ammoniak aber sogleich zersetzt werden. Sie bestehen aus $C_4H_4HgNO_2$ und aus ihrer Lösung fällt Zink alles Quecksilber, während Zinkoxyd gleichzeitig sich ausscheidet und reines Acetamid gelöst bleibt. Eben so verhält sich Cadmium und bei Säurezusatz Kupfer.

Acetamid-Silberoxyd bildet Schuppen, die sich aus der wässerigen Lösung beim Verdampfen absetzen. Frisch gefälltes Silberoxyd löst sich leicht in der Lösung des Acetamids.

Natrium zersetzt das Acetamid unter anfänglicher Entwickelung von Wasserstoff, später nach stärkerer Erhitzung folgt Kohlenwasserstoff.

Zersetzungsprodukte des Acetamids. Wenn salpetersaures Acetamid in zugeschmolzenen Röhren bei 200° einige Stunden erhalten ist, oder wenn Acetamid in einem Strom trocknen Chlorwasserstoffs eben so hoch im Oelbade erhitzt wird, so bildet sich als Destillat ein Gemenge einer Flüssigkeit mit einem krystallisirbaren Körper. Die Flüssigkeit enthält ein wenig Chloracetyl und vielleicht Acetonitril, aber hauptsächlich Essigsäure und der feste Körper besteht aus einer in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen und leicht flüchtigen Substanz, welche die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}N_2O_6$ hat und ein Gemenge oder eine Verbindung von Acetamid mit Diacetamid ist: $C_4H_5NO_2 + C_8H_7NO_4$. Die ätherische Lösung dieser Substanz giebt nämlich beim Einleiten von Salzsäuregas Krystalle des salzsauren Acetamids und das Filtrat hinterlässt beim Verdunsten lange Nadeln von *Diacetamid* $C_8H_7NO_4$, die leicht in Wasser, Alkohol und Aether sich lösen, mit

Salzsäure keine Verbindung eingehen und beim Kochen mit Säuren in Essigsäure und Ammoniak zerfallen.

Der beim Erhitzen im Oelbade nicht überdestillirte Antheil besteht aus Salmiak und einer in Alkohol und Aether-Alkohol löslichen krystallisirbaren Verbindung von Salzsäure mit einer starken Basis, welche der Verf. *Acediamin* nennt. Die Lösung der salpetersauren Verbindung giebt mit Platinchlorid beim Abdampfen grosse gelblichrothe luftbeständige Krystalle, $C_4H_7NCl + PtCl_2$, die leicht in Wasser, weniger in Alkohol, gar nicht in Aether-Alkohol sich lösen.

Das schwefelsaure Salz dieser Base bildet perlmutterglänzende, leicht in Wasser lösliche Blättchen, die wie das Salz neutral reagiren und bei 100° getrocknet aus $C_4H_6N_2\dot{H}\dddot{S}$ bestehen.

Die freie Base zerlegt sich leicht in Ammoniak und Essigsäure und selbst ihre Salze werden durch Kochen mit überschüssigen Säuren auf dieselbe Art gespalten.

Die bisher angeführten Zersetzungsprodukte lassen sich durch folgende Schemata aus dem Acetamid ableiten:

$$2\,.\,\underbrace{(C_4H_5NO_2)}_{\text{Acctamid}} \text{ und } HCl = \underbrace{C_8H_7NO_4}_{\text{Diacetamid}} + NH_4Cl.$$

$$2\,.\,(C_4H_5NO_2) \text{ und } HCl = \underbrace{C_4H_6N_2HCl}_{\text{salpets. Acediamin}} \text{ u. } C_4H_4O_4.$$

$$C_4H_5NO_2 \text{ und } 2HCl = \underbrace{C_4H_3O_2Cl}_{\text{Chloracetyl}} \text{ u. } NH_4Cl.$$

$$C_4H_5NO_2 = C_4H_3N \text{ u. } 2\dot{H}.$$

Die Aminbase Acetamid ist in einer Beziehung sehr bemerkenswerth, insofern sie das erste Beispiel einer aus 2 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Säure derivirenden Substanz ist. Sie eröffnet zugleich eine neue Reihe Basen, die sich gewissermassen aus basischen Ammoniaksalzen organischer Säuren ableiten lassen und die wahrscheinlicherweise auf analoge Art aus den neutralen Amiden sich werden bilden lassen. Wenigstens hat der Verf. schon bei der Behandlung des Benzamids mit Chlorwasserstoff ebenfalls das salzsaure Salz einer starken organischen Base beobachtet.

Ueber die rationelle Formel des Acediamins enthält :h der Verf. zur Zeit einer bestimmten Ansicht, da die ıse noch zu vereinzelt dasteht.

Schliesslich beansprucht der Verf. die Priorität der ꞉uerdings öfter Gerhardt und Piria zugeschriebenen egel der Basicität für gepaarte Verbindungen, welche er :hon früher (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXVIII, 47) in der ormel $B = b + b' - \frac{aq.}{2}$ aufgestellt habe.

LV.

Ueber die Amide der Phosphorsäure.

Die bei Gelegenheit einer früheren Mittheilung (s. dies. ɔurn. LXXI, 161) angedeutete Untersuchung über die Einirkung des Ammoniaks auf wasserfreie Phosphorsäure ıt H. Schiff (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, 168) das esultat geliefert, dass hierbei eine Aminsäure entsteht.

Diese ist *Phosphaminsäure* und enthält das Radikal ıosphoryl PO_2 an Stelle von 3 Aeq. Wasserstoff in 1 Aeq. mmoniumoxydhydrat. Sie besteht also aus $\left.\begin{matrix}NHPO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ ıd entsteht aus den in Wechselwirkung getretenen Beındtheilen so: $\left.\begin{matrix}PO_2\\PO_2\end{matrix}\right\}O_6$ und $2NH_3 = 2\dot{H}$ und $2.\left.\begin{matrix}NHPO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

Wenn die Phosphorsäure frei war von Phosphor, so ; die Phosphaminsäure völlig weiss, sonst ist sie roth ꞉färbt und wird durch Auflösen im Wasser vom Phosphor freit. Das Produkt der Einwirkung, im Ammoniakgasrom erkaltet, besteht aus freier Phosphaminsäure und ımmoniaksalz. Aus ihm stellt man durch völlige Abttigung zunächst das Ammoniaksalz und aus diesem die rigen Salze dar. Die der Alkalien sind leicht löslich, ɜ der schweren Metalloxyde unlöslich.

Das *Ammoniaksalz* bildet in gelinder Wärme verdampft ıe strahlig krystallinische Masse, ist jedoch schwer von ıosphat frei zu erhalten.

Das Baryt-, Strontian-, Magnesia und Kalksalz sind einander ähnliche weisse Niederschläge, unlöslich in Ammoniak und bei 110° wasserfrei: $\left.\begin{matrix}NHPO_2\\Ba\end{matrix}\right\}O_2$ und $\left.\begin{matrix}NHPO_2\\Ca\end{matrix}\right\}O_2$.

Das *Eisensalz* ist ein flockig krystallinisches farbloses Pulver $\left.\begin{matrix}NHPO_2\\Fe\end{matrix}\right\}O_2 + 2\dot{H}$, welches selbst aus stark mit Schwefelsäure versetzter Lösung sich ausscheidet. Es löst sich in Ammoniak mit tief purpurrother Farbe und diese Lösung giebt beim gelinden Verdampfen eine amorphe rothe Masse, die sich zu neutraler Flüssigkeit löst und durch Kali erst im Kochen Eisenoxyd fallen lässt, durch Kaliumeisencyanür aber nicht eher gefällt wird, als bis Säure zugesetzt und gekocht worden ist. Die Gewichtszunahme des phosphaminsauren Eisenoxyduls an Ammoniak und die Menge des in der neuen Verbindung enthaltenen Eisens entsprechen der Formel $\left.\begin{matrix}NHPO_2\\Fe\end{matrix}\right\}O_2NH_3$.

Der Verf. ist der Ansicht, dass darin, so wie in den nachher zu erwähnenden analogen Salzen, eine Ammoniumbase, nämlich NH_3Fe, enthalten sei.

Das *Kobaltsalz* ist ein in Ammoniak mit rosenrother Farbe löslicher rother Niederschlag. der mit Kali übergossen oder geschmolzen blau wird.

Das *Nickelsalz* ist grünlichweiss $\left.\begin{matrix}NHPO_2\\Ni\end{matrix}\right\}O_2 + 2\dot{H}$, löst sich in Ammoniak mit lasurblauer Farbe und diese Lösung hinterlässt verdampft ein amorphes grünes, wahrscheinlich dem Eisensalz analog zusammengesetztes Nickelammoniumsalz.

Die blauen Niederschläge, welche das phosphaminsaure Ammoniak in Kupfersalzen hervorbringt, so wie die grünen in Chromoxydsalzen und die farblosen in Quecksilber-, Silber- und Zink-Salzen sind sämmtlich in Ammoniak löslich, aber nicht die weissen Salze des Bleioxyds und Manganoxyduls.

Die aus dem Kalksalz mittelst Schwefelsäure abgeschiedene Phosphaminsäure ist halbfest und unkrystallinisch, leicht in Wasser und Alkohol löslich, und zerfällt beim Erhitzen in Phosphorsäure und Ammoniak.

Wird die mit Ammoniak gesättigte wasserfreie Phosphorsäure in einem Strom trockenen Ammoniakgases erhitzt, so tritt Aufschäumen und Zersetzung ein, die Masse giebt an Wasser Phosphorsäure ab und hinterlässt einen gelbrothen Rückstand, welcher mit schmelzendem Kalihydrat Ammoniak ausgiebt, also sich wie Phosphamid (Phosphorstickstoff) verhält.

Die von Gladstone aus dem Chlorphosphorstickstoff dargestellte Deutophosphorstickstoffsäure ist nach dem Verf. höchst wahrscheinlich identisch mit der Phosphaminsäure und ihre Entstehung aus dem Chlorphosphorstickstoff erklärt sich leicht, wenn man letzterem die ungezwungene Formel $NPCl_2$ zutheilt. Denn dann zersetzt sich $NPCl_2$ mit $4\dot{H}$ in NH_2PO_4 und 2HCl. Indessen finden noch immer einige wesentliche Differenzen zwischen den von Gladstone mitgetheilten Eigenschaften der Säure und denen der Säure des Verf. statt.

LVI.

Ueber methylphosphorige Säure.

Durch Einwirkung von Phosphorchlorür, PCl_3, auf Holzgeist entsteht nach H. Schiff (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, 164) eine rothe Flüssigkeit, wenn der Holzgeist nicht rein ist, sonst eine nahezu farblose, welche methylphosphorige Säure $P(C_2H_3)H_2O_6$ enthält. Diese Säure zersetzt sich leicht in etwas höherer Temperatur, ist ein sehr saurer fadenziehender Syrup, leicht in Wasser und Weingeist, schwierig in Aether löslich und nicht krystallisirbar. Ihre Salze, welche man durch Absättigen der Säure mit kohlensauren Salzen der betreffenden Metalloxyde darstellt, sind nicht krystallisirt zu erhalten, zerlegen sich in wässeriger Lösung nach einiger Zeit, schneller in gelinder Wärme, wenn sie nicht mit überschüssigem kohlensauren Salz der Base eingedampft werden Sie sind sehr hygros-

kopisch, leicht in Wasser, weniger in Weingeist, gar nicht in Aether löslich, und zersetzen sich bei trocknem Erhitzen in Phosphorwasserstoff, brennbare Kohlenwasserstoffe und amorphen Phosphor.

Das *Kalkerdesalz* bestand aus $(C_2H_3), H, Ca, PO_6 + 2\dot{H}$, in 100 Th.

				Berechnet.
P	23,35			23,5
Ca	14,93	15,06		15,0
$\dot{H}$			13,8	13,5

Das *Baryterdesalz* ist wasserfrei $(C_2H_3)HBaPO_6$.

Das *Bleisalz* ist leicht zersetzbar, schmilzt bei 55—60° und giebt schon bei 60—70° brennbare Kohlenwasserstoffe aus, aber bei 110° noch kein Phosphorwasserstoffgas.

Das Kalksalz giebt mit Quecksilbernitrat (ob Oxydul oder Oxyd?) eine weisse Fällung und ebenso mit Silbernitrat, aber letztere schwärzt sich bald.

Bei der Analyse der Salze wurde nach der Zersetzung der Aethersäure die Oxydation der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure durch Erhitzen mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali bewerkstelligt, dabei bemerkte der Verf., dass wenn dieses Verfahren nicht lange Zeit fortgesetzt war, stets phosphorige Säure sich der Bestimmung entzog.

LVII.

Ueber Methylchlorür.

Die Unsicherheit über die Identität der gasförmigen Verbindungen von der Formel C_2H_3Cl, welche bekanntlich auf dreierlei verschiedene Weise gewonnen werden, hat A. Baeyer (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, 181) durch Absorptionsversuche zu beseitigen unternommen.

Das aus Holzgeist, Kochsalz und Schwefelsäure erhaltene Gas, welches ohne Zweifel Methylchlorür ist, besitzt in der Regel eine kleine Verunreinigung von Methyloxyd,

kann aber davon am sichersten durch Wasser befreit werden. Wenn man nämlich das Gas in Wasser von weniger als + 6° Temperatur leitet, bildet sich ein festes krystallisirbares Hydrat, aus welchem nachher reines Methylchlorür abscheidbar ist. Dieses Methylchlorür hat mit dem aus salzsaurer Kakodylsäure durch Erhitzen dargestellten und sehr leicht rein zu gewinnendem Gase C_2H_3Cl die vorher genannte Eigenschaft der Hydratbildung gemein und beide haben denselben Absorptionscoëfficient für Wasser, nämlich

bei 7° 5,304
„ 14° 4,172
„ 20° 3,462
„ 25° 3,034

Das Gas dagegen, welches sich durch Einwirkung von Chlor auf Grubengas bildet, ist wesentlich von den beiden andern verschieden, denn sein Absorptionscoëfficient beträgt bei 14° nur 0,07—0,09 und mit Wasser bildet es kein Hydrat.

Um so auffallender und näherer Untersuchung würdig ist das verschiedene Verhalten der beiden Brommethyle. Das aus Holzgeist und Bromphosphor dargestellte Methylbromür siedet bei + 13°, das aus bromwasserstoffsaurer Kakodylsäure verdichtet sich erst bei —17°.

LVIII.
Ueber Jodacetyl.

Diese Verbindung entsteht nach Fr. Guthrie (Philos. Magaz. (4) XIV. No. 92. p. 183) wenn wasserfreie Essigsäure auf mehr als 1 Aeq. Phosphor gegossen und allmählich mit mehr als 1 Aeq. Jod vermischt wird. Die Substanzen müssen alle völlig trocken und wasserfrei sein. Man erwärmt, bis die Einwirkung aufgehört hat, kocht ein wenig mit einem Stück trocknen Phosphor und destillirt hierauf

bei 108° C. ab. Das Destillat wird kräftig mit Quecksilber geschüttelt, bis es durchsichtig geworden, decantirt und bei 108° C. rectificirt. Dabei bleibt stets ein jodhaltiger Rückstand, anscheinend ein Substitutionsprodukt, und Jodwasserstoff entwickelt sich. Die Ausbeute aus 1 Unze Phosphor, $3^3/_4$ Unzen Essigsäure und $9^1/_2$ Unzen Jod betrug 5 Unzen Jodacetyl.

Das Jodacetyl ist eine braun gefärbte Flüssigkeit, die unter 757 M.M.B. Druck bei 108° C. kocht und bei 17° C. ein spec. Gew. = 1,98 hat. Die braune Farbe ist eigenthümlich und kann durch Quecksilber nicht entfernt werden. Es raucht an der Luft, riecht erstickend und schmeckt stark sauer ätzend, kann nicht ganz ohne Zersetzung destillirt werden und wird durch Wasser sofort zerlegt.

Die Analyse ergab erträgliche Uebereinstimmung mit der Formel $C_4H_3O_2J$, aber die Substanz war nicht ganz frei von Essigsäure. In 100 Th.:

			Berechnet.
C	15,39		14,12
H	2,33		1,76
J	—	73,68	74,71

Zink und Natrium zersetzen das Jodacetyl sogleich, Quecksilber im Sonnenlicht. Es bildet sich dabei eine in Aether lösliche, an der Luft schnell fest werdende Substanz von nicht untersuchter Zusammensetzung.

Trocknes Ammoniakgas absorbirt Jodacetyl unter Temperaturerhöhung und es bilden sich zuerst Acetylamin und Jodammonium ($C_4H_3O_2J$ und $2NH_3 = C_4H_3O_2NH_2$ und NH_4J). Bei weiterer Einwirkung des Ammoniaks entsteht eine braune ölige Flüssigkeit von 1,52 spec. Gew. bei 19° C., die beim Stehen farblos wird, und an der Luft sich wieder in Jodammonium und Acetylamin zersetzt; sie enthält 21,82 p. C. Ammoniak, besteht also aus $C_4H_3O_2J + 3.NH_3$, und liefert mit Salzsäure und Platinchlorid ein Salz, welches 40,79 p. C. Platin enthält. Da nun das Gemenge von $2NH_4Cl + PtCl_2$ und $C_4H_3O_2JNH_3PtCl_2$ 40,14 p. C. Platin erfordert, so scheint sich die Flüssigkeit in die beiden Verbindungen gespalten zu haben.

LIX.

Einwirkung des Broms auf Essigsäure.

Während nach Hoffmann (s. dies. Journ. LXXI, 238) om bei 100° und im Sonnenlicht auf Essigsäure nicht ıwirkt, beobachteten W. H. Perkin und B. F. Duppa ıilos. Magaz. (4) XIV, No. 92. p. 217) eine Einwirkung i 120—130° C in zugeschmolzenen Röhren. Wenn Vol. Eisessig und 1 Vol. Brom so behandelt waren, bil-:e sich eine farblose Flüssigkeit, die starke Dämpfe von ɔmwasserstoff entwickelte, bei 90° C. zu kochen begann d bei 208° C. ein im Retortenhals erstarrendes Destillat ferte. Diese Substanz ist *Bromessigsäure*, krystallisirt in .omboëdern, ist sehr zerfliesslich und nicht ohne theil-ise Zersetzung destillirbar. Sie besteht, wie aus der ıalyse ihrer Salze hervorgeht, aus $C_4H_3BrO_4$.

Das Silbersalz, durch vorläufige Zumischung von etwas ılensaurem Silberoxyd zu der Lösung der Säure und :hherige Sättigung des Filtrats vom Bromsilber mit hlensaurem Silberoxyd dargestellt, fällt als krystallini-ıer Niederschlag zu Boden. Es scheint sehr hygrosko-ch, zersetzt sich bei 90° C. plötzlich und allmählich in sseriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, bei 100° ɜr schnell. Es enthält 43,61 p. C. Silber (berechnet 9 p. C.)

Das Bleisalz krystallisirt in kleinen glänzenden Nadeln, ı am Licht schwach roth werden, ist in Wasser fast un-ılich und zersetzt sich nach längerem Kochen damit. e Analyse gab 33,1 p. C. Brom und 42,77 p. C. Blei, die :chnung verlangt für $C_4H_2BrPbO_4$ 42,878 Blei und ,117 Brom.

Die Verf. setzen ihre Untersuchungen über die Ein-irkung des Broms auf die der Essigsäure homologen ıuren und auf die Phenylsäure fort.

LX.
Ueber das chemische Aequivalent der Metalle Cadmium und Mangan.

Von

Karl Ritter **v. Hauer,**
Vorstand des Laboratoriums der k. k. geologischen Reichsanstalt.

(In besonderem Abdrucke aus d. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. vom Verf. mitgetheilt.)

Es gehörte einstens zu den undankbaren Aufgaben für Zahlen neue Belege oder gar Correctionen ermitteln zu wollen, die so lange Zeit hindurch als unfehlbar gegolten hatten. Im ersteren Falle hielt man solche Versuche für ganz überflüssig, im letzteren schien es aber eine Vermessenheit, und selbst die Resultate der glänzendsten Experimente blieben längere Zeit unberücksichtigt. Die musterhaften Arbeiten von Erdmann und Marchand über die Aequivalente einer Reihe von Grundstoffen geben hinlängliches Zeugniss für das Gesagte. Nur mühsam gelang es ihnen anfänglich ihren Correctionen Eingang zu verschaffen, denn sie betrafen numerische Daten, welche durch die gewaltige Autorität eines Berzelius gestützt wurden.

Die Zeit solcher Ansichten ist indess glücklich überwunden. Man ist längst zur Ueberzeugung gekommen, dass gerade eine genaue Bestimmung der Fundamentalzahlen nur das Ergebniss der Arbeiten Vieler sein kann, dass es zahlreicher und verschiedenartiger Versuche bedarf, um der Richtigkeit solcher Bestimmungen volles Vertrauen schenken zu können, und dass jede Arbeit in dieser Richtung als ein erwünschter Beitrag zur Annäherung an das wichtige Ziel betrachtet werden darf.

Unstreitig erübrigt aber in dieser Beziehung noch Vieles. Nicht alle Aequivalentzahlen sind schon mit der Sicherheit festgestellt, um annehmen zu können, es sei nach dem gegenwärtigen Standpunkte, alles was möglich ist, geleistet. Viele der Aequivalentbestimmungen sind

entweder wirklich innerhalb gewisser Grenzen schwankend, oder es stützt sich die adoptirte Zahl auf zu wenige und nicht hinlängliche Sicherheit gewährende Versuche. Doch bieten aber eben die Erfahrungen und Fortschritte der neueren Zeit zahlreiche Hülfsmittel dar, um die Verlässlichkeit mancher derartiger Bestimmungen schärfer prüfen zu können, als es wohl früher überhaupt möglich war.

Ich muss bei dieser Gelegenheit der Worte gedenken, welche Herr Prof. Schrötter zur Zeit seiner genialen Arbeit über das Aequivalent des Phosphors gesprochen hat*): „Es dürfte kaum mehr eine Periode eintreten, in welcher Untersuchungen dieser Art so sehr in den Hintergrund gedrängt werden könnten, als dies nach den Arbeiten von Berzelius geschah, durch welche für eine geraume Zeit Alles erschöpft schien, was überhaupt hierin geleistet werden kann."

In der That wächst mit den Fortschritten der Wissenschaft auch das Bedürfniss der Fundamentalzahlen der elementaren Bestandtheile der Wahrheit immer näher gerückt zu wissen. Die Grenzen, innerhalb welcher wir berechtigt sind, sie für richtig zu halten, genügen dann nur jeweiligen Epochen, und diese Grenzen immer enger zu ziehen, wird gewiss für jedes Entwickelungsstadium der Chemie eine der Hauptaufgaben sein.

Bei einer seit längerer Zeit unternommenen Arbeit über das Verhalten mehrerer Metalloxyde und schwefelsaurer Salze, gegen Wasserstoff und Schwefelwasserstoff in höherer Temperatur, hatte ich Gelegenheit die Beobachtung zu machen, dass dieses Verhalten präcise Daten über den Aequivalentwerth einer Reihe von Metallen liefern könnte.

Die schwefelsauren Salze von Zink, Cadmium, Blei, Kupfer, Mangan, Kobalt, Nickel etc. werden beim Glühen in Wasserstoffgas theils in Sulfurete, theils in Oxysulfurete verwandelt. Einige wenige Untersuchungen hierüber rühren hauptsächlich von Arfvedson**) her, denen zufolge man,

*) Denkschriften der k. Akademie, Band IV. S. 119.

**) Poggendorff's Annalen, Band I. S. 59.

wie es scheint, hierbei einige Verbindungen von constanter Zusammensetzung erhält. Allein ich fand, dass dies nur bei einer bestimmt eingehaltenen Temperatur und einer gewissen Dauer der Operation stattfinde. Ist die Temperatur zu niedrig gewesen, so ist die Reduction keine vollständige, und es lässt sich im erhaltenen Sulfuret oder Oxysulfuret leicht die Gegenwart von Schwefelsäure nachweisen. Bei lange fortgesetzter Behandlung mit Wasserstoff in hoher Temperatur hingegen, geht die Reduction weiter, und es entstehen verschiedene Zersetzungsprodukte, endlich auch theilweise Metall.

Werden die wasserfreien schwefelsauren Salze einiger der genannten Metalle aber in Schwefelwasserstoff geglüht, so entstehen Schwefelmetalle von constanter Zusammensetzung, die, wie hoch auch die angewandte Temperatur war, unverändert bleiben, wenn man sie in der Atmosphäre von Schwefelwasserstoff erkalten lässt. Schon vorläufige Versuche überzeugten mich, dass dieses Verfahren, welches für einige derselben benutzt wurde, um die gedachten Schwefelmetalle rein und wasserfrei darzustellen, ein vortreffliches Mittel darbieten könne, die Aequivalente der Metalle selbst zu bestimmen. Die Resultate, welche man erhält, stimmen mit einer Schärfe unter einander überein, die bei den bis jetzt mit diesen Stoffen angestellten Versuchen nicht erreichbar war.

Betrachtet man indessen die Umstände näher, unter welchen diese Reduction ausführbar ist, erwägt man die Daten, auf welche sich die Berechnung stützt, so wie die möglichen Fehlerquellen denen die Versuche ausgesetzt sein können, so gelangt man zu der Uegerzeugung, dass das Verfahren in der That einen hohen Grad von Genauigkeit bieten müsse.

Wenn es als Grundprincip gilt, dass sich die Berechnung eines Aequivalentes wo möglich nur auf das Verhältniss zum Sauerstoff oder auf einer der am genauest bestimmten Aequivalente stütze, so kann dieser Bedingung hier gewissermassen nur in zweiter Instanz genügt werden, weil die erhaltenen Zahlen vom Aequivalente des Schwefels abhängig sind. Doch wird eine auf das Aequi-

alent des Schwefels oder Kohlenstoffes basirte Bestimmung auch nach dem gegenwärtigen Standpunkte noch immer zu den allerverlässlichsten gehören.

Die schwefelsauren Salze dieser Metalle sind mit Ausnahme des Bleies sämmtlich gut krystallisirbar, und können daher allein schon durch oftmaliges Umkrystallisiren von vielen ihrer Verunreinigungen befreit, und in einem hohen Grade der Reinheit dargestellt werden. Sie halten höhere Temperaturen, ja selbst schwache Rothgluth aus, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Es ist dadurch die Möglichkeit geboten, sie vollkommen wasserfrei zu erhalten, ohne befürchten zu dürfen, dass mit den letzten Antheilen des Wassers auch schon ein Theil der Säure entweiche, wie dies bei den kohlensauren, salzsauren und anderen Verbindungen der Fall ist. Es hat dieser Umstand bei den Bestimmungen des Calciums und Magniums duch Erdmann, Marchand und Scheerer, wie bekannt, so grosse Schwierigkeiten verursacht. Eine einzige Ausnahme hiervon macht das Zink, welches schwierig ohne Verlust von Säure wasserfrei zu erhalten ist. Es ist nicht zu leugnen, dass die meisten dieser wasserfreien schwefelsauren Salze etwas kygroskopisch sind, insoferne sie in einiger Zeit wieder etwas Wasser aus der Atmosphäre aufnehmen, doch ist diese Menge entweder für die Dauer der Wägung eine verschwindende oder sie lässt sich durch wiederholte Wägungen der Substanz, in welchem Falle die zweite Wägung nur von sehr kurzer Dauer ist, leicht vollends vermeiden.

Alle diese Umstände ermöglichen es, dass die zu den Versuchen anzuwendende Menge des schwefelsauren Salzes mit grosser Genauigkeit gewogen werden kann.

Es sind dies ohne Zweifel die Gründe, warum schon Berzelius und nach ihm viele andere Chemiker ihre Versuche zur Ermittellung von mehreren Aequivalentenzahlen auf die Analyse der schwefelsauren Salze gegründet haben. Allein in allen diesen Fällen wurde die Schwefelsäure durch Fällung mittelst Baryt bestimmt, was die Anwendung eines vollkommen reinen Barytsalzes erforderte; eine Bedingung, der schon an sich schwierig Genüge zu leisten ist. Es erforderte ferner ein vollständiges Auswaschen des

erhaltenen schwefelsauren Barytes, die Anwendung eines Filters etc. und mehrere Operationen, mit deren Zahl sich stets, wie bekannt, auch jene der Fehlerquellen vermehrt. Wurde umgekehrt die Aequivalentbestimmung auf die Umwandlung des Oxydes in schwefelsaures Salz begründet, so bedingte dies ein Abdampfen zur Trockne und Verjagen der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure; zwei Operationen, die ohne Verluste kaum ausführbar sind.

Die Reduction der schwefelsauren Salze in Schwefelwasserstoff vermeidet alle diese angedeuteten Fehlerquellen. Auf mechanischem Wege könnte nur ein Verlust stattfinden, wenn im Anfange der Reduction der Schwefelwasserstoffstrom zu rasch über das schwefelsaure Oxyd geleitet würde. Ebenso bei zu rascher Erhitzung, wo die Zersetzung zu plötzlich erfolgen würde, und ebenfalls auf ähnliche Art kleine Theilchen weggeführt werden könnten. Diese Uebelstände gänzlich zu beseitigen, liegt aber vollkommen in der Hand des Experimentators.

Das durch die Reduction erhaltene Schwefelmetall ist in dem Grade rein, wie das zur Anwendung genommene schwefelsaure Salz. Es ist stets von constanter Zusammensetzung, wenn die Dauer der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes eine hinreichend lange war. Ein vorläufiger Versuch genügt, um diese Zeit für die Menge des schwefelsauren Salzes, welches reducirt werden soll, annäherungsweise zu erfahren. Lässt man dann etwa eine Stunde länger bei den Reductionen den Schwefelwasserstoff einwirken, so kann man vollkommen sicher sein, die Reduction gänzlich beendigt zu haben. Ein Nachtheil von zu langer Berührung mit dem Gase ist nicht zu besorgen, da das Schwefelmetall hierdurch keine weitere Veränderung erleidet. Ob die Reduction in den einzelnen Versuchen eine vollständige war, ist leicht nachzuweisen, indem man das erhaltene Schwefelmetall mit heissem Wasser behandelt, filtrirt, und das Filtrat auf die Gegenwart von Schwefelsäure prüft. Ein Verlust auf mechanischem Wege, wie ich ihn früher angedeutet habe, im Falle zu rasch erhitzt würde und der Gasstrom zu heftig wäre, ist nur im Anfange möglich; bald darauf backt die Masse fest zusammen

und es bedarf dann keiner weiteren Vorsichtsmassregeln in dieser Beziehung. Dieses Zusammenbacken hindert indess nicht den Zutritt des Gases zu allen Theilchen des schwefelsauren Oxydes, besonders wenn man dasselbe gegen Ende der Operation unter einem etwas erhöhten Drucke darüber streichen lässt. Dieser wird leicht hervorgebracht, wenn man die Röhre mit dem austretenden Gase in ein Gefäss mit Wasser taucht. Die erhaltenen Schwefelmetalle sind entweder an der Luft unveränderlich oder halten sich in diesem Zustande hinlänglich lange, um mit vollkommener Genauigkeit gewogen werden zu können. Sie sind wenig hygroskopisch.

Das zur Reduction benutzte Gas, Schwefelwasserstoff, ist eines derjenigen, welches unter allen Gasen mit Leichtigkeit in einem Zustande von gewünschter Reinheit erhalten werden kann. Schon das aus reinem Schwefeleisen erhaltene, welchem höchstens etwas freier Wasserstoff beigemengt sein kann, ist hinreichend, denn die Gegenwart von etwas freien Wasserstoff beeinträchtigt die Resultate nicht im mindesten. Ueberdies kann der Schwefelwasserstoff aus Schwefelantimon und Salzsäure erzeugt werden; leitet man ihn in diesem Falle durch einige Flaschen mit destillirtem Wasser, so ist er absolut rein. Doch bemerkte ich bei einer vergleichenden Anwendung von Gasen, welche nach diesen beiden Arten erhalten wurden, keinen Unterschied in den Resultaten der Versuche.

Als einen letzten Umstand von besonderer Bedeutung glaube ich noch hervorheben zu sollen, wie wichtig es ist, dass im Falle sich die Aequivalentbestimmung wie hier auf eine einfache Gewichtsdifferenz basirt, diese bezüglich der zur Untersuchung kommenden Menge der Substanz, eine beträchtliche sein müsse. Bei der gedachten Methode gründet sich nämlich die Reduction des Aequivalentgewichtes auf die Gewichtsdifferenz zwischen dem angewandten schwefelsauren Salz und dem erhaltenen Schwefelmetall. Derselbe Fall tritt ein bei allen Bestimmungen, welche sich auf Oxydations- und Reductionsversuche stützen. Mit Recht gehören diese Aequivalentbestimmungen zu den am meisten angewandten, da sie schon der Einfachheit der

Operation wegen am exactesten ausführbar sind. Die meisten der, gewöhnlich chemischen Processen anhaftenden Fehlerquellen lassen sich hier gänzlich eliminiren oder auf ein Minimum reduciren. Ist aber die Gewichtsdifferenz der zur Wägung kommenden Körper relativ sehr klein, so influenziren die kleinsten Fehler in so beträchtlichem Maasse auf die Berechnung des Aequivalentes, dass auch mit der genauesten Wage und allen sonstig angewandten Vorsichtsmassregeln, nichts weniger als scharfe Resultate erzielt werden können. Hierin liegt wohl der Grund der es unmöglich gemacht hat, das Aequivalent des Urans aus der Umwandlung des Oxyduls in Oxydoxydul oder umgekehrt zu eruiren.

Rammelsberg*), der viele solcher Versuche mit Uran angestellt hat, giebt an, dass das reducirte Oxydul Wasserstoff condensirt zurückhalte, wodurch es unmöglich sei, dasselbe genau zu wägen. Würde die Menge Sauerstoff, welche Uranoxydoxydul bei seiner Reduction zu Oxydul verliert, 20 bis 30 p. C. betragen, statt 3,9 p. C., wie es in der Wirklichkeit stattfindet, so konnte jener Fehler in der Wägung, welcher durch etwas condensirten Wasserstoff entstand, oder durch eine kleine Menge, welche sich der gänzlichen Reduction entzogen hatte, nicht in jenem bedeutenden Maasse auf die Berechnung des Aequivalentes influenziren, wie es die stark differirenden Resultate der eilf Versuche von Rammelsberg zeigen.

Um diesem beträchtlichen Einflusse der kleinsten Fehler auf die Berechnung des Resultates einigermaassen vorzubeugen, hätten sehr bedeutende Mengen des Oxydoxyduls zur Untersuchung genommen werden müssen.

Aehnlichen Schwierigkeiten begegnete ich selbst bei einem Versuche, das Aequivalent des Mangans in gleicher Weise zu bestimmen. Würde man bei der Oxydation von zwei Grammen Manganoxydul einen Fehler von einem Milligramm in die Berechnung der Resultate erhalten, so influenzirt dies dergestalt auf das daraus abgeleitete Aequivalent des Mangans, dass man es um 0,2 verändert erhielte.

*) Poggendorff's Annalen. Bd. LIX, S. 1.

Gleichwohl beträgt die Menge von Sauerstoff, welche hiebei aufgenommen wird, etwas über 7 Procent, also fast das Doppelte der Menge, welche Uranoxydul unter gleichen Umständen aufnimmt.

Berechnet man hingegen z. B. das Aequivalent des Phosphors aus seiner Aufnahme von Sauerstoff bei der Umwandlung in Phosphorsäure, so ist die Abhängigkeit von allfälligen kleinen Beobachtungsfehlern eine bei weitem kleinere, denn der Phosphor nimmt hierbei circa 129 Procent Sauerstoff auf. Schrötter wies so nach*) dass in seinen Versuchen, in welchen er weniger als 1,5 Gramm Phosphor in Sauerstoff verbrannte, bei einem Fehler von 1 Milligramm im Gewichte des Phosphors, das daraus abgeleitete Aequivalent nur um 0,04 modificirt werden konnte.

Bei der Reduction der schwefelsauren Salze der angeführten Metalle im Schwefelwasserstoff, welche nach der allgemeinen Formel

$$MeO\ ,\ SO_3$$

zusammengesetzt sind, werden 4 Aequivalente Sauerstoff in Form von Wasser weggeführt, während einfach Schwefelmetall erübrigt. Diese Menge des Sauerstoffs beträgt aber 30 bis 40 Procent, daher auch in dieser wichtigen Beziehung die Bestimmung eine günstige ist.

Fasst man alle diese Bedingungen, unter welchen diese Reductionen ausgeführt werden, zusammen, so ergiebt sich, dass die Aequivalentbestimmung hiebei einzig von der Reinheit der angewandten Substanz abhängig ist, und dass die gesammte Ausführung sich auf die leicht auszuführende Reduction und 2 Wägungen beschränkt. Es lässt dies leicht erkennen, dass es *theoretisch möglich ist*, auf diesem Wege genaue Resultate zu erzielen.

Was endlich die experimentelle Durchführung auch der besten Methode anbelangt, so ist sie abhängig von der persönlichen Gewandtheit des Experimentators und der Correctheit der mechanischen Hilfsmittel. Der einzige Anhaltspunkt für die Beurtheilung ihrer Präcision bleibt der

*) In der oben citirten Abhandlung.

Grad der Uebereinstimmung in den Einzelversuchen. Diese Uebereinstimmung kann aber in dem Masse genauer verlangt werden, als sie theoretisch möglich ist.

Auf Basis dieser Betrachtungen fand ich mich um so mehr veranlasst, die Aequivalente der genannten Metalle auf solche Art einer prüfenden Revision zu unterziehen, als wir über einige derselben noch ziemlich differirende Angaben besitzen.

Im Folgenden habe ich vorläufig einen Theil dieser viele Zeit absorbirenden Arbeit, enthaltend eine Bestimmung des Aequivalentes von Cadmium und Mangan zusammengestellt.

1) *Cadmium.*

Das Aequivalent des Cadmiums ist nur ein einziges Mal von Stromeyer, dem Entdecker dieses Metalles, im Jahre 1818 bestimmt worden.*) Er fand, dass sich das Metall in einem einzigen Verhältnisse mit Sauerstoff verbindet, und dass 100 Theile Metall beim Verbrennen 14,352 Theile Sauerstoff aufnehmen. Stromeyer giebt nicht an, auf welche Weise er die Oxydation bewerkstelligt habe. Doch ist es nicht wahrscheinlich, dass durch wirkliches Verbrennen des Metalles die Bestimmung gemacht worden sei, da das Cadmium zu den in höherer Temperatur sehr flüchtigen Metallen gehört. Er giebt nur an, dass sich seine Bestimmungen auf direkte Versuche und nicht auf Rechnung gründen, und dass sie das arithmetische Mittel aus mehreren nur wenig von einander abweichenden Einzelresultaten seien. Er berechnete aus dieser Sauerstoffaufnahme das Aequivalent des Cadmiums = 696,77. Genau berechnet beträgt es hiernach 696,767 (55,74 wenn H = 1).

Eine zweite Angabe über die Zusammensetzung des Oxydes rührt nur noch von John her, der ohne weitere Details angibt, es bestehe in 100 Theilen aus 90 bis 91 Cadmium und 10 bis 9 Sauerstoff.**)

*) Schweigger's Journal, XXII. Band, Seite 366.
**) Sein Handwörterbuch der Chemie, Band 3, Seite 299.

Dies sind die gesammten Versuche, welche zur Feststellung der Fundamentalzahl dieses Metalles bekannt gemacht wurden, wiewohl nunmehr 39 Jahre seit seiner Entdeckung verflossen sind.

Die von Stromeyer experimentell aufgefundene Zahl ist übrigens, wie es mit mehreren solcher Daten schon geschah, in den verschiedenen Lehr- und Handbüchern nicht mit jener Gewissenhaftigkeit aufgenommen worden, wie es eigentlich, so lange nicht neue Versuche zu anderen Resultaten führten, der Fall sein sollte.

Namentlich haben jene Chemiker, welche der Ansicht huldigten, dass sämmtliche Aequivalente einfache Multipla des Wasserstoffs seien, alsbald die gerade Zahl 700 (56) dafür angenommen. In der That bin ich bei meinen Versuchen zu dieser selben Zahl gelangt.

Auf die Darstellung eines reinen schwefelsauren Salzes wurde die möglichste Sorge verwendet. Ich benutzte zu den Einzelnversuchen Mengen des Salzes, welche von verschiedenen Darstellungen herrührten.

Ein durch mehrmaliges Umkrystallisiren erhaltenes schwefelsaures Oxyd wurde mit überschüssiger Säure versetzt und durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das gut gewaschene Schwefelmetall wurde in Salzsäure gelöst, mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, und nach hinlänglichem Waschen durch Glühen in Oxyd verwandelt. Da diesem Oxyd noch etwas Chlorcadmium beigemengt sein konnte, so wurde es auf ein Filter gebracht und längere Zeit mit siedendem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde es neuerdings geglüht, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mehrmals umkrystallisirt. Zu letzterem Zwecke wurden die Krystalle vor dem jedesmaligen Auflösen bei schwacher Rothgluth längere Zeit erhitzt. Es geschah dies um vollkommen überzeugt sein zu können, dass das Salz keine überschüssige Säure enthalte. Für die Versuche wurden die Krystalle fein zerrieben und das Pulver längere Zeit bei circa 200° C. getrocknet.

Der Apparat, dessen ich mich zu den Reduktionen bediente, war der Natur der Sache nach sehr einfach. In einer grossen Woulf'schen Flasche, die mit einem lang-

halsigen Trichter zum Nachfüllen von Schwefelsäure versehen war, wurde aus reinem Schwefeleisen, destillirtem Wasser und reiner Schwefelsäure das erforderliche Gas entwickelt. Es wurde hierauf durch zwei Waschflaschen mit destillirtem Wasser und durch mehrere Chlorcalciumröhren geleitet. Aus diesen trat es in eine zur Reduktion bestimmte kurze Röhre von hartem Glase. Die Reduktionsröhre wurde am entgegengesetzten Ende mittelst eines Korkes in eine sehr weite und lange Glasröhre eingepasst. Da sich nämlich bei diesen Versuchen eine der Menge des im Salze enthaltenen Sauerstoffes, proportionale Quantität Schwefel ausscheidet, so diente diese geräumige Glasröhre dazu, den abgeschiedenen Schwefel, dessen Masse natürlich beträchtlich war, aufzunehmen. Es wurde hierdurch der Zweck erreicht, dass der Apparat nicht nach jedem Versuche brauchte auseinander genommen zu werden, und dass auch eine Verstopfung desselben nicht zu befürchten war. Diese Röhre in Verbindung mit der Reduktionsröhre war abschüssig aufgelegt, um den Ablauf des gleichzeitig sich bildenden Wassers zu begünstigen. Die weite Röhre wurde an ihrem anderen Ende mit einem Korke verschlossen, in den eine abwärts gebogene Röhre eingepasst wurde, die mehrere Zoll tief in eine Flasche mit Wasser tauchte; aus dieser wurde das entweichende Gas endlich mittelst einer Kautschuk-Röhre ins Freie geleitet. Das tiefe Eintauchen in Wasser diente dazu, um das Gas in der Reduktionsröhre unter einem höheren Druck zu erhalten, wodurch der Zutritt des Gases zu den unteren Theilen des Salzes begünstiget werden musste. Zur Aufnahme der zur Reduktion bestimmten Salzmengen dienten Porcellanschiffchen. Dies waren der Hauptsache nach die Anordnungen des Apparates. Erforderliche Modifikationen, welche sich bei einigen Metallen als nothwendig herausstellten, werden späterhin am betreffenden Orte angeführt werden.

Obwohl das schwefelsaure Cadmiumoxyd sich nach seiner Entwässerung nur sehr wenig hygroskopisch erwies, so wendete ich dennoch einige Vorsichtsmassregeln an, um es gewiss völlig wasserfrei zu wägen. Das gepulverte

d getrocknete Salz wurde in das Schiffchen mittelst ıes Spatels eingedrückt und dieses dann auf eine ertzte Eisenplatte gestellt. Nach längerem Verweilen wurde s Schiffchen mit der Substanz über Schwefelsäure erlten gelassen und dann rasch das Gewicht bestimmt. ıs Schiffchen wurde hierauf ein zweites Mal längere Zeit hitzt, über Schwefelsäure erkalten gelassen und wieder ıf die Wage gebracht. Da durch die erste Wägung das rkliche Gewicht schon sehr annähernd war gefunden orden, so handelte es sich das zweite Mal nur um eine eine Ausgleichung, welche in kürzester Zeit konnte ausführt werden. Doch betrug die Differenz dieser beiden ägungen in der Regel nur Bruchtheile eines Milligrames. Im Falle sie mehr ausmachte, nahm ich noch eine itte Wägung unter gleichen Umständen vor.

Das Schiffchen wurde nun in die Reduktionsröhre geacht, Schwefelwasserstoff entwickelt und nach Austreiıng der atmosphärischen Luft anfänglich mässig, dann s zum Glühen mittelst einer Bunsen'schen Gaslampe hitzt. Diese Operation wurde durch mehrere Stunden rtgesetzt; doch dies nur vorsichtshalber, da bei Mengen, ie ich sie zu den Versuchen verwandte, von 5 bis 8 Gramen die Reduktion binnen zwei Stunden eine vollständige ar. Es wurde hierauf im Schwefelwasserstoffstrome erılten gelassen und das Schiffchen mit dem erhaltenen hwefelmetalle wieder gewogen.

Da zwischen der Reduktionsröhre und dem Gefässe it Wasser, in welches der austretende Schwefelwasseroff geleitet wurde, kein Trocknungsapparat eingeschaltet ar, so könnte es scheinen, dass das Schwefelmetall wähnd dem Erkalten des Apparates Feuchtigkeit von dieser eite her, dürfte absorbirt haben, wodurch sein Gewicht ätte unrichtig gefunden werden müssen. Allein dies ist icht der Fall, indem das Schwefelmetall, welches im Schiffhen ganz fest gebacken war, sich nicht im mindesten ygroskopisch erwies. Wurde nämlich das Gewicht des chiffchens mit dem Schwefelmetalle bestimmt, dieses dann hitzt und wieder gewogen, so ergab sich keine Geichtsdifferenz, ein Beweis, dass das Schwefelcadmium

keine Feuchtigkeit konnte angezogen haben. Das erhaltene Schwefelmetall wurde jedesmal auf einen Gehalt von Schwefelsäure geprüft. Bei einigen Proben wurden Spuren davon nachgewiesen. Es war dies der Fall, wenn wegen zu niedrigem Drucke des Leuchtgases keine hinlängliche Hitze angewendet worden war. Diese Proben habe ich gänzlich verworfen und natürlich nur jene in die Berechnung aufgenommen, wobei ich nicht die kleinste Spur von unzersetzt gebliebenem schwefelsauren Salz entdecken konnte.

In den folgenden Tabellen sind die Resultate der einzelnen Versuche und die daraus abgeleiteten Berechnungen zusammengestellt. Bei der Berechnung wurde das bekannte Aequivalent des Schwefels = 16 zu Grunde gelegt.

Versuch.	Angewandte Menge von schwefelsaurem Cadmiumoxyd.	Erhaltenes Schwefel-Cadmium.	Sauerstoff als Gewichts-Verlust.	Ein Theil schwefelsaures Cadmiumoxyd enthält sonach Sauerstoff.
	Gramm.			
I.	7,7650	5,3741	2,3909	0,307907
II.	6,6086	4,5746	2,0340	0,307780
III.	7,3821	5,1117	2,2704	0,307554
IV.	6,8377	4,7336	2,1041	0,307720
V.	8,1956	5,6736	2,5220	0,307726
VI.	7,6039	5,2634	2,3405	0,307802
VII.	7,1415	4,9431	2,1948	0,307834
VIII.	7,8245	4,0335	1,7910	0,307494
IX.	6,8462	4,7415	2,1047	0,307426

In der folgenden Tabelle habe ich die hieraus berechneten Aequivalente zusammengestellt, wenn man den Sauerstoff = 8 oder = 100 annimmt.

Die Berechnung ergab sich aus der Gleichung:

$$Cd = \frac{4\,BO}{A-B} - S.$$

worin
O das Aequivalent des Sauerstoffes,
S „ „ „ Schwefels,
A die Menge des zur Untersuchung genommenen Salzes, u.
B „ „ „ erhaltenen Schwefelcadmiums bedeutet.

ersuch.	Berechnetes Aequivalent des Cadmiums wenn O = 8.	Differenz von der Zahl 56.	Berechnetes Aequivalent des Cadmiums wenn O = 100.	Differenz von der Zahl 700.
I.	55,9273	— 0,0727	699,091	— 0,909
II.	55,9701	— 0,0299	699,626	— 0,374
III.	56,0465	+ 0,0465	700,581	+ 0,581
IV.	55,9904	— 0,0096	699,880	— 0,120
V.	55,9885	— 0,0015	699,856	— 0,144
VI.	55,9627	— 0,0373	699,534	— 0,466
VII.	55,9519	— 0,0481	699,399	— 0,601
VIII.	56,0670	+ 0,0670	700,837	+ 0,837
IX.	56,0900	+ 0,0900	701,125	+ 1,125
Mittel	55,9994	0,0458	699,992	0,573

Die Zusammenstellung dieser Zahlen lässt beurtheilen, elcher Genauigkeit das angeführte Verfahren zur Aequi- ılentbestimmung fähig ist. Ich glaube, auf Basis der- lben wohl berechtigt zu sein, für das Aequivalent des admiums die Zahl 56 (700 wenn O = 100) als die wahre nnehmen zu dürfen.

Die in dem Versuche VII. angewendete Menge 7,1415 ramm des schwefelsauren Salzes beträgt sehr nahe das littel der zu den einzelnen Versuchen genommenen uantitäten.

Nimmt man in demselben an, das Gewicht des schwe- lsauren Salzes sei um ein Milligramm zu hoch oder zu iedrig gefunden worden, so würde dies im berechneten equivalente eine Modifikation von 0,0573 hervorbringen.

Wäre das Gewicht des Schwefelcadmiums um ein lilligramm unrichtig gefunden worden, so ändert dies das equivalent um 0,0472.

Wenn beide Mengen um ein Milligramm im selben inne fehlerhaft wären in Rechnung gebracht worden, so ndert dies das Aequivalent um 0,0146, sind sie hingegen n entgegengesetzten Sinne um 1 Milligramm unrichtig efunden worden, so ist die Modifikation im Aequivalent erdurch am grössten, diese beträgt nämlich in diesem ılle 0,0799. Dies ist aber um 0,0341 mehr als die mitt- e Fehlerdifferenz sämmtlicher Versuche.

Die ganze Operation der Reduktion geht äusserst leicht von statten. Die Disposition des Cadmiums mit Schwefel, Schwefelmetall zu bilden, ist so intensiv, dass das schwefelsaure Salz schon in der Kälte bei längerer Berührung mit dem Schwefelwasserstoff reducirt zu werden beginnt, indem es an der Oberfläche gelb wird. Man kann es daher schon bei sehr gelinder Erhitzung zum grössten Theile in Schwefelmetall verwandeln. Hier liegt auch der Fingerzeig für die einzige besondere Vorsicht welche anzuwenden war. Diese ist, dass die Erhitzung nur allmählich geschehen darf, widrigenfalls die Reduktion zu vehement eintritt. Durch mässiges Zutretenlassen des Schwefelwasserstoffes und durch sehr langsames Erhitzen habe ich die Reduktion so lange verzögert, dass sie in den einzelnen Versuchen circa drei Stunden dauerte.

Zu den ersten fünf Versuchen diente schwefelsaures Salz, welches nach der im obigen angegebenen Darstellungsweise war erhalten worden. In den letzten vier Versuchen wurde ein Salz angewendet, welches durch Abscheidung von kohlensaurem Cadmiumoxyd aus öfter umkrystallisirtem Chlorbaryumcadmium nach Entfernung des Baryts mit Schwefelsäure und Fällen mit kohlensaurem Ammoniak erhalten worden war. Dieses wurde nämlich in verdünnter Schwefelsäure gelöst und einige Male umkrystallisirt Im Ganzen wurden zwölf Reduktionsversuche gemacht. Drei davon habe ich nicht in die obige Berechnung aufgenommen, da, wie angeführt wurde, im erhaltenen Schwefelcadmium sich eine Spur Schwefelsäure nachweisen liess.

2) *Mangan.*

Aus den Versuchen, welche bisher zur Feststellung des Aequivalentes von Mangan ausgeführt wurden, und zwar aus jenen, welchen man das meiste Vertrauen schenkt, deducirte man die Zahlen 27,6 und 28 oder 345 und 350, je nachdem man den Wasserstoff = 1 oder den Sauerstoff = 100 nimmt.

Die Schwankungen, welchen diese Zahl unterliegt, betragen also in dem einen Falle mindestens 0,4, im andern

Einheiten. Beide Zahlen finden wir wechselweise in unseren Lehr- und Handbüchern aufgenommen.

Eine solche Kenntniss über die Fundamentalzahl eines Grundstoffs ist schwankend genug, um sie für den jetzigen Standpunkt der Wissenschaft als nicht mehr zureichend zu betrachten.

Wenn es aber überhaupt von höchster Wichtigkeit ist, die Aequivalentzahlen der einfachen Körper möglichst genau kennen zu lernen, um den vielen Folgerungen, die sich unmittelbar darauf basiren, einen verlässlichen Ausgangspunkt zu gründen, so steigert sich diese Wichtigkeit um so mehr noch bei einem Metalle, wie das Mangan. Es gehört nämlich zu den sehr verbreiteten Stoffen, von welchem wir zahlreiche, sowohl natürlich vorkommende, als auch künstlich in unseren Laboratorien erzeugte Verbindungen kennen.

Gleichwohl ist nicht zu erwarten, dass durch eine weitere Annäherung zur Kenntniss des wahren Aequivalentes vom Mangan das bisherige Wissen über die stöchiometrische Beschaffenheit der zahlreichen Manganverbindungen influenzirt werden sollte. Eine solche nähere Kenntniss würde nur im Stande sein, eine präcisere Uebereinstimmung der Analysen von Manganverbindungen mit ihrer aus dem Aequivalente des Mangans theoretisch entwickelten Zusammensetzung zu vermitteln.

Abgesehen hievon knüpft sich indessen an die genaue Ermittlung der Aequivalentzahl dieses Metalls eine andere Frage von besonderem Interesse. Es ist die Frage, ob das Mangan in der That ein mit dem ihm so nahe verwandten Eisen gleiches Aequivalent habe, wie aus den Versuchen einiger Chemiker hervorgeht, oder ob es, wie die Versuche anderer zeigen, davon verschieden sei.

Da nach den genauen Versuchen von Erdmann, Marchand und Maumené das Aequivalent des Eisens sehr scharf ermittelt ist, so erübrigte zur Feststellung des fraglichen Gegenstandes nur noch das Aequivalent des ersteren auch durch eine grössere Anzahl von Versuchen auszumitteln, als dies bisher geschehen ist.

Alle angeführten Gründe gaben hinlängliche Veranlassung das Mangan in den Kreis dieser Untersuchungen zu ziehen. Die bekannten Eigenschaften des schwefelsauren Salzes, so wie sein Verhalten gegen Schwefelwasserstoff liessen erwarten, dass es auch für dieses Metall in gleicher Weise möglich sein dürfte, ein nicht minder verlässliches Resultat zu erzielen, wie für Cadmium.

Bevor ich indessen zur Anführung meiner darauf bezüglichen Versuche schreite, sollen erst in Kürze jene Arbeiten erwähnt werden, welche bisher in dieser Richtung unternommen wurden.

Die ersten bemerkenswerthen Versuche zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts in den Oxyden des Mangans rühren von John her.*)

Einen eigentlichen Versuch zur Aequivalentbestimmung machte später Berzelius.**) Er löste Mangan-Metall in Schwefelsäure auf, verdampfte zur Trockne und glühte gelinde.

0,5075 Gramm Metall gaben ihm auf diese Weise 0,7225 Gramm einer Sauerstoffverbindung, die er für Oxyd nahm, von der Zusammensetzung Mn_2O_3, da er noch nicht wusste, dass auf diese Weise Manganoxydoxydul entsteht, welche letztere Oxydationsstuffe erst später durch Arfvedson erkannt wurde.

Er berechnete hieraus als Aequivalent des Mangans die Zahl 355,79, wobei sich aber ein Fehler muss eingeschlichen haben, denn die angeführten Resultate geben 354,07 (28,32 wenn H = 1.)

Nimmt man an, Berzelius habe in diesem Versuche wirklich Manganoxydoxydul erhalten, so ergibt sich aus demselben als Aequivalent des Mangans die Zahl 27,76 wenn H = 1.

Nach Berzelius wurden Analysen von Chlormangan, schwefelsaurem und kohlensaurem Manganoxydul durch

*) Schweigger's Journal, Band VII, S. 76 u. Band XLII, S. 214
**) Sein Jahresbericht, Band IX, S. 135.

Davy*) und Forchhammer**) ausgeführt, die indessen hier übergangen werden können, ebenso wie einige Analysen von Berthier.***) Von mehr Belang sind die Untersuchungen von Arfvedson†) über das Chlormangan, welches er durch Erhitzen von kohlensaurem Manganoxydul in einem Strome Chlorgas erhielt. 1,508 Gramme davon gaben ihm mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt 3,408 Gramm Chlorsilber. Er berechnet daraus folgende Zusammensetzung des Manganoxyduls in 100 Theilen:

77,856 Mn.
22,144 O.

Nach den jetzt angenommenen Aequivalenten des Silbers (108,1) und Chlors (35,5) führt seine Analyse zu der Aequivalentzahl des Mangans = 350,53 (28,04 wenn H = 1.)

Doch giebt Arfvedson an, dass seinem Chlormangan etwas Oxyd beigemengt gewesen sei.

Weitere Untersuchungen zur Ermittlung des Aequivalentes wurden durch Turner bekannt gemacht.††) Er zerlegte kohlensaures und schwefelsaures Oxydul und Chlorür.

In 100 Theilen des kohlensauren Salzes fand er:

56,853 MnO
34,720 CO_2
8,427 HO

Die Zusammensetzung des schwefelsauren Salzes ermittelte er durch Bestimmung der Menge Schwefelsäure, welche gewogene Mengen Manganoxydul aufnehmen.

9,0	Gr. Manganoxydul	gaben	19,01	Gr. schwefels.	Manganoxydul.
4,855	„ „	„	10,26	„ „	„

Aus 12,47 Gran Manganchlorür erhielt er endlich durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd 28,42 Gran Chlorsilber.

*) *Phil. Transact. 102*, pag. 181.
**) Thomson's *Annals of philosophy*, *New series I*, *54*.
***) Schweigger's Journal, XXXVI. Band, S. 303.
†) Schweigger's Journal, XLII. Band, S. 202.
††) Poggendorff's Annalen, XIV. Band, S. 211.

Aus diesen sämmtlichen Versuchen berechnete Turner das Aequivalent des Mangans zu 28,06 (350,75 wenn O = 100.)

Aus $MnOCO_2$	28,02	im Mittel 27,82	350,25	im Mittel 347,75.
„ $MnOSO_3$	27,94		349,25	
„ MnCl	27,50		343,75	

Die Unterschiede, welche Turner und Arfvedson bei der Analyse des Chlormangans erhalten hatten, gaben Berzelius Veranlassung, diese Untersuchung neuerdings aufzunehmen.*)

I. 4,20775 Gr. Chlormangan gaben ihm 9,575 Gr. Chlorsilber.
II. 3,063 „ „ „ „ 6,9691 „ „

Berzelius nimmt hiernach als wahrscheinliches Aequivalent die Zahl 345,9 an (27,67.)

Nimmt man wie oben Silber = 108,1 und Chlor 35,5, so berechnet sich aus diesen beiden Analysen folgendes Aequivalent des Mangans:

	H = 1	O = 100
I. Mn. =	27,60	345,0
II. „ =	27,61	345,1

Endlich bestimmte auch noch Brandes durch Analyse des Chlorürs das Aequivalent des Mangans.**) Er deducirte aus zwei Analysen, in welchen krystallisirtes Chlorür auf gewöhnlichem analytischen Wege zerlegt wurde, nämlich durch Fällung mit kohlensaurem Kali und salpetersaurem Silberoxyd das Aequivalent des Mangans = 28,51 — 28,54.

Die verschiedenen Zahlen, welche aus der Analyse des Manganchlorürs erhalten wurden, und die wohl die meiste Berücksichtigung verdienen, da die Bestimmung des Chlors als eine der verlässlichsten zu betrachten ist, sind daher folgende:

	H = 1	O = 100
Arfvedson	28,04	350,5
Turner	27,50	343,75
Berzelius	27,60	345,0
	27,61	345,1
Brandes	28,51	356,45
	28,54	356,76

*) Poggendorff's Annalen, XVIII. Band, S. 74.
**) Poggendorff's Annalen, XXII. Band, S. 255.

Arfvedson giebt selbst an, dass sein Manganchlorür etwas Oxyd enthalten habe. Da er aber nur 1,5 Gramm der Analyse unterwarf, so musste auch eine sehr kleine Menge von Oxyd den Chlorgehalt in merklicher Weise zu klein haben finden lassen, wodurch das Aequivalent des Mangans zu hoch ausfallen musste. Turner stellte sein Chlorür mit grosser Sorgfalt dar, indem er es in einer Atmosphäre von Kohlensäure entwässerte, wodurch die Möglichkeit einer Oxydation desselben ausgeschlossen war. Die zwei Versuche von Berzelius stimmen sowohl unter einander, als auch mit jenen von Turner sehr nahe überein. Was endlich die Analysen von Brandes anbelangt, so lässt das dabei befolgte Verfahren als wahrscheinlichen Fehler vermuthen, dass der Gehalt an Chlor zu klein, jener an Mangan zu hoch dürfte gefunden worden sein, wodurch das Aequivalent des Mangans ebenfalls zu hoch berechnet werden musste.

Für die Richtigkeit der Zahlen 27,5 und 27,61 von Turner und Berzelius sprechen sonach alle Gründe der Wahrscheinlichkeit, so dass es beinahe unbegreiflich erscheint, dass trotz diesen auch die gerade Zahl 28 vielfach Eingang gefunden hat.

Ich machte meine Bestimmungen genau in der Weise, wie ich sie früher angegeben habe, durch Reduktion des schwefelsauren Manganoxyduls in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas bei höherer Temperatur, und gelangte zu der Zahl 27,5 (343,75 wenn O = 100), welche mithin diesen beiden Angaben sehr nahe kommt.

Zur Dartellung des schwefelsauren Salzes diente ein sehr reiner und schön krystallisirter Pyrolusit aus Böhmen, der auf Quarz aufsass. Er enthielt an Verunreinigungen nur Spuren von Eisenoxyd, Baryt und etwas Quarz. Von letzterem konnte er auf mechanischem Wege nicht vollständig befreit werden, da selbst das Innere der Krystalle kleine Quarzkörnchen enthielt. Die vollständige Reinigung unterlag somit keinen besonderen Schwierigkeiten.

Die fein gepulverte Substanz wurde in einem Strome von Wasserstoffgas reducirt, in kochender verdünnter Schwefelsäure gelöst und nach langem Sieden von unlös-

lichem Rückstand, bestehend aus Quarz und etwas schwefelsaurem Baryt, abfiltrirt. Diese Lösung wurde unter Zusatz von etwas Salpetersäure längere Zeit erhitzt, um die geringe Menge des Eisens in Chlorid zu verwandeln, und das Manganoxyd hierauf mit Oxalsäure gefällt. Der Niederschlag wurde hierauf Anfangs durch Decantiren, dann auf einem Filter so lange mit heissem Wasser gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser nicht mehr sauer reagirte. Das getrocknete oxalsaure Manganoxydul wurde hierauf durch Glühen in Oxydoxydul verwandelt. Dieses wurde auf einem Filter nochmals längere Zeit mit heissem Wasser gewaschen, und dann in Salzsäure unter Zusetzen von Alkohol aufgelöst. Diese Auflösung fällte ich mit kohlensaurem Ammoniak, wusch bis im Filtrat kein Chlor mehr nachweisbar war, löste das kohlensaure Salz in verdünnter Schwefelsäure, und dampfte die Lösung zur Krystallisation ein. Die erhaltenen Krystalle wurden zweimal umkrystallisirt. Zu diesem Behufe wurde das Salz jedesmal durch Erhitzen entwässert, dann fein gepulvert einer andauernden Rothglühhitze ausgesetzt, wieder in Wasser gelöst und filtrirt. Das zuletzt erhaltene Filtrat prüfte ich endlich auf seine Reinheit; Kaliumeisencyanür und Schwefelcyankalium gaben keine Spur einer Reaction auf Eisen. Eine grössere Quantität der Flüssigkeit mit Schwefelammonium gefällt und rasch abfiltrirt, gab im Filtrate mit oxalsaurem Ammoniak und phosphorsaurem Natron keine Reaction, ebenso gab salpetersaures Silberoxyd in der ursprünglichen Lösung keine Anzeichen eines vielleicht rückständigen Chlorgehaltes. Da ferner Lakmuspapier nicht im mindesten dadurch geröthet wurde, so durfte diese Lösung als vollkommen neutral und rein betrachtet werden. Sie wurde im Wasserbade zur Trockne verdampft, dann in einem Porcellantiegel bei circa 300° C. in einem Luftbade vollends getrocknet, dann gepulvert und in einer gut schliessenden Flasche aufbewahrt.

Durch einige vorläufige Versuche gewann ich die Ueberzeugung, dass das schwefelsaure Manganoxydul nicht bei der Temperatur einer Lampe vollständig zerlegt werden könne, sondern dass dazu ein höherer Hitzgrad

erforderlich sei. Ich verwechselte daher die Reductionsröhre von Glas mit einer Porcellanröhre, die in einem Liebig'schen Verbrennungsofen bei Kohlenfeuer zu starker Rothgluth gebracht wurde. Im Uebrigen blieb die Anordnung des Apparats dieselbe, nur liess ich das Gas auch unter einem noch etwas stärkeren Drucke wie früher darüber streichen. Auf diese Art wurde eine vollständige Reduction erzielt, denn im erhaltenen Schwefelmangan liess sich keine Spur von Schwefelsäure nachweisen.

Die Wägung des schwefelsauren Manganoxyduls erfordert etwas mehr Vorsicht, indem diese Substanz etwas stärker hygroskopisch ist als schwefelsaures Cadmiumoxyd. Bei Mengen von 4 bis 7 Grammen, wie ich sie zu den einzelnen Versuchen nahm, betrug die Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Atmosphäre 1 bis 3 Milligramm während der Dauer einer ersten Wägung. Indessen lässt sich durch die schon früher angeführten Vorsichtsmassregeln diese Fehlerquelle auf ein Minimum zurückführen. Die Porcellanschiffchen mit dem schwefelsauren Salz wurden nämlich wiederholt bei circa 260° C. im Luftbade erhitzt, über Schwefelsäure erkalten gelassen und gewogen, und diese Operation so oft wiederholt, bis zwei auf einander folgende Wägungen keine Differenz zeigten. Fast ohne Ausnahme stimmte schon die dritte Wägung mit der zweiten überein, ergab sich aber eine Differenz, so betrug sie nur den Bruchtheil eines Milligramms. Hiernach ergiebt sich, dass das Salz wohl etwas hygroskopisch ist, aber nicht in dem Masse um befürchten zu dürfen, dass das Resultat wesentlich dadurch könnte beeinträchtigt werden. Das erhaltene Schwefelmetall zeigte sich stets sehr fest zusammengebacken, es nahm kaum das halbe Volum von dem ein, welches das schwefelsaure Salz hatte. Ich gebrauchte auch hier die Vorsicht, das letztere stets fest in das Porcellanschiffchen zu drücken, um das Wegführen feiner Partikel durch das darüber strömende Gas zu verhindern. Anfänglich wurde immer mässig durch Auflegen einiger weniger Kohlen erhitzt, zuletzt aber bis zu starker Rothgluth. Das bei dieser höheren Temperatur erhaltene Schwefelmangan ist von dunkelgrüner Farbe

und ist nicht im mindesten hygroskopisch. Lässt man eine Quantität im tarirten Zustande auf der Wage auch durch eine geraume Zeit, so zeigt sich kein Ausschlag. Das bei niedriger Temperatur erhaltene Schwefelmetall ist mehr blassgrün und ist dem Manganoxydul ähnlich.

Ich habe im Ganzen 11 Reductionsversuche gemacht, von denen ich zwei ausgeschieden und nicht in die folgende Berechnung aufgenommen habe, da sie von allen anderen hier angeführten Versuchen stark abwichen. Indessen konnte ich den dabei stattgehabten Fehler nicht genau eruiren, und muss ihn irgend einem mechanischen Verluste zuschreiben. Die Resultate der übrigen 9 Versuche sind folgende:

Versuch.	Angewandte Menge von schwefelsaurem Salz.	Erhaltenes Schwefel-Mangan.	Sauerstoff als Gewichts-Verlust.	Ein Theil schwefelsaures Manganoxydul enthält sonach Sauerstoff.
	Gramm.			
I.	4,0626	2,3425	1,7201	0,423398
II.	4,9367	2,8442	2,0925	0,423866
III.	5,2372	3,0192	2,2180	0,423508
IV.	7,0047	4,0347	2,9700	0,424001
V.	4,9175	2,8297	2,0860	0,424354
VI.	4,8546	2,7955	2,0591	0,424154
VII.	4,9978	2,8799	2,1179	0,423766
VIII.	4,6737	2,6934	1,9803	0,423771
IX.	4,7240	2,7197	2,0043	0,424280

Aus der Gleichung:

$$Mn = \frac{4BO}{A-B} - S$$

worin Mn das Aequivalent des Mangans
O „ „ „ Sauerstoffs
S „ „ „ Schwefels
A die Menge des untersuchten schwefels. Salzes u.
B „ „ „ erhaltenen Schwefelmangans bedeutet, ergeben sich folgende berechnete Werthe:

Versuch.	Berechnetes Aequivalent von Mangan wenn O = 8.	Differenz von der Zahl 27,5.	Berechnetes Aequivalent von Mangan wenn O = 100.	Differenz von der Zahl 343,75.
I.	27,5788	+ 0,0788	344,635	+ 0,885
II.	27,4955	— 0,0045	343,694	— 0,056
III.	27,5592	+ 0,0592	344,480	+ 0,730
IV.	27,4715	— 0,0285	343,394	— 0,356
V.	27,4086	— 0,0914	342,607	— 1,143
VI.	27,4442	— 0,0558	343,052	— 0,648
VII.	27,5132	+ 0,0132	343,915	+ 0,165
VIII.	27,5231	+ 0,0231	344,039	+ 0,289
IX.	27,4218	— 0,0782	342,772	— 0,978
Mittel	27,4906	0,0480	343,632	0,600

Das Mittel dieser Zahlen ist demnach der Zahl 27,5 ı nahe gelegen, dass sie wohl als die richtige betrachtet erden darf. Sie differirt nur um 0,1 von derjenigen, zu elcher Berzelius auf einem ganz anderen Wege ge- ngt ist. Vorläufig dürfte es ganz gleichgiltig sein, ob ir 27,5 oder 27,6 als Aequivalent des Mangans nehmen, och glaube ich jedenfalls den Beweis geliefert zu haben, ass das Aequivalent des Mangans gewiss tiefer als jenes es Eisens liegt und dass die von mir gefundene Zahl ohl nur sehr wenig von der Wahrheit entfernt sein dürfte.

Noch bevor ich die eben mitgetheilte Arbeit begonnen atte, versuchte ich das Aequivalent des Mangans durch eduction seines Oxydoxyduls in Wasserstoffgas zu er- ıitteln.

Wie schon früher erwähnt wurde, liegt ein grosser ebelstand darin, dass die Menge von Sauerstoff, welche as Oxydoxydul hiebei verliert, eine relativ geringe ist. s liesse sich diese Fehlerquelle wohl einigermassen da- ırch vermeiden, wenn man grössere Quantitäten, etwa) bis 40 Grammen, der Reduction unterwerfen würde. Ich ıtte für die Darstellung des schwefelsauren Salzes eine enge von circa einem halben Pfund Mangansuperoxyd ıf einmal in Wasserstoffgas geglüht und fand, wiewohl e Schicht eine beträchtlich dicke war, dass die Reduc- on bis auf den Boden des grossen Nachens gleichmässig n statten gegangen war. Ein Theil des erhaltenen xyduls mit Salzsäure behandelt liess keine Entwicklung

von Chlor bemerken. Eine Reduction grösserer Mengen von Oxydoxydul würde also in dieser Beziehung ganz gut ausführbar sein. Allein ich stiess hiebei auf eine andere nicht vorhergesehene Schwierigkeit.

Diese besteht darin, dass das auf künstlichem Wege erhaltene Oxydoxydul eine äusserst hygroskopische Substanz ist. Namentlich gilt dies von dem durch Glühen des oxalsauren oder kohlensauren Oxyduls erhaltenen Produkte, wozu wohl seine feine Vertheilung theilweise mit beitragen mag. Das durch anhaltendes Glühen von salpetersaurem Oxydul erhaltene Oxydoxydul ist compakter und zieht etwas weniger begierig Feuchtigkeit an, aber immer noch viel zu schnell und zu viel, um mit irgend einer annähernden Genauigkeit gewogen werden zu können.

Ein directe in dieser Beziehung angestellter Versuch gab folgendes Resultat:

8,1 Gramm Oxydoxydul mit Salpetersäure befeuchtet und stark geglüht, wurden über Schwefelsäure erkalten gelassen. Nach dem Erkalten wurde der Tiegel möglichst rasch gewogen, wiewohl dies aus dem angeführten Grunde nur annäherungsweise möglich ist, und eine Viertelstunde darauf wieder gewogen. Die obige Menge hatte in dieser kuzen Zeit um 19 Milligramme an Gewicht zugenommen.

Da die gewöhnliche Bestimmung des Mangans bei Analysen darin besteht, das aus Glühen des kohlensauren Salzes erhaltene Oxydoxydul zu wägen, so kann dieser Umstand zu bedeutenden Fehlern Veranlassung geben wenn er nicht gehörig berücksichtigt wird.

Um aus dem directen Verhältniss des Mangans zum Sauerstoff dennoch irgend einen controlirenden Beleg für die aus der Reduction des schwefelsauren Salzes deducirte Zahl zu erhalten, versuchte ich gewogene Mengen von reinem Manganoxydul in Oxydoxydul überzuführen, und zwar durch Glühen bei Zutritt der atmosphärischen Luft. Die Operation geschah in einem Platintiegel, dessen Deckel einen genauen Verschluss gab. Nach Beendigung des Glühens wurde der Deckel aufgelegt, über Schwefelsäure

rkalten gelassen, gewogen und diese Operation so lange ›rtgesetzt, bis das Gewicht keine weitere Veränderung eigte. Das Oxydul, wie es durch Reduction mittelst Wasrstoffgas bei starker Glühhitze erhalten wird, zeigte sich enig hygroskopisch, und kann sonach besser gewogen erden. Um eine vollständige Oxydation zu bewirken, urde das Pulver mittelst eines kleinen Platinspatels öfter ngerührt, und dieser letztere mitgewogen.

Zwei Versuche gaben folgende Resultate:

Versuch.	Angewandtes Mangan-oxydul.	Erhaltenes Oxyd-oxydul.	Sauerstoff-Aufnahme für 100 Theile.	Berechnetes Aequivalent.	
	Gramm.			0 = 8	0 = 100
I.	4,3808	4,710	7,5146	27,486	343,57
II.	8,3800	9,009	7,5059	27,527	344,08

Obwohl ich auf diese Zahlen kein zu grosses Gewicht ge, da ich die Ueberzeugung hege, dass bei wiederholten ersuchen wohl grössere Differenzen sich herausstellen ürden, indem jedes Milligramm das als Fehler in Rechung gebracht wird, schon auf die erste Decimale des equivalentes influenzirt, so dienen sie doch einigermassen ır Bestätigung der früheren Resultate. Auch ist nicht ı zweifeln dass man, bei sehr genauer Arbeit und allen ıgewandten Vorsichtsmassregeln, wie ich sie bei diesen ›iden Versuchen aufzuwenden bemüht war, durch das ittel vieler Proben auf diesem Wege ebenfalls zu einem cheren Schluss über das Aequivalent des Mangans gengen könnte. Wesentlich würde dazu beitragen, wenn an noch viel beträchtlichere Quantitäten Oxydul hiezu rwenden würde, als ich es gethan.

LXI.

Ueber den Kohlenstoff- und Siliciumgeha des Roheisens.

Von

Max Buchner,

Assistent der Chemie am ständ. St. Joanneum zu Gratz.

(A. d. Sitzungsber. der kais. Akademie. XXV.)

Die grossen Schwankungen in den Angaben über (Kohlenstoffgehalt der Eisenhohofenprodukte veranlass mich, eine Reihe von Kohlenstoff- und Siliciumbestimm gen der verschiedensten Roheisensorten nach einem V fahren zu unternehmen, welches sich im hiesigen Labo torium auf Hrn. Prof. Dr. Gottlieb's Veranlassung du Widtermann als vollkommen verlässig und als der bestes bewährt hat.*) Dieses Verfahren beruht auf Auflösung des Eisens in Kupferchlorid und Wägung Kohlenstoffs als Kohlensäure. Man übergiesst zu d Ende einige Gramme des mässig verkleinerten zu un suchenden Roheisens mit einer concentrirten wässeri Lösung von krystallisirtem möglichst säurefreiem Kup chlorid und überlässt so das Eisen einige Tage l durch der Einwirkung des Kupferchlorids. In den meis Fällen ist in der eben angegebenen Zeit das Eisen o die mindeste Gasentwickelung unter Zurücklassung ei mit dem Glasstabe zerdrückbaren Masse von Kupfer Kohlenstoff in Lösung gegangen. Man digerirt es so unter Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, filtrirt es ü ausgeglühtem Asbest und wäscht aus.

Nachdem man es scharf getrocknet, bestimmt n den Kohlenstoffgehalt nach Art der organischen Elemen

*) Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt, 1853, Nr S. 498, Jahrb. Liebig und Kopp, 1853, S. 722.

Analyse durch Verbrennen mit Kupferoxyd unter Anwendung eines Stromes von Sauerstoffgas, wodurch sämmtlicher Kohlenstoff zu Kohlensäure verbrannt und als solche gewogen wird.

Dieses Verfahren unterscheidet sich wesentlich von dem früheren, bei welchem man die Kohlenstoffmenge unmittelbar durch Wägung des Kohlenstoffs bestimmte, was immer zu hohe Resultate liefern musste, da die Kohle stets etwas wasserstoffhaltig ist; andererseits ist es durch Wöhler's*) Entdeckung des krystallinischen Siliciums mehr als wahrscheinlich, dass sich solches auch im Roheisen findet und häufig als Graphit bei der Kohlenstoffbestimmung mit in Rechnung gezogen wurde.

Das obige Verfahren diente sonach zur Bestimmung des Gesammtkohlenstoffgehaltes; die für die grauen und halbirten Roheisensorten so wichtige gesonderte Bestimmung des ungebundenen Kohlenstoffgraphits wurde dadurch bewerkstelligt, dass die gewogene Menge Roheisen mit mässig concentrirter Chlorwasserstoffsäure unter Anwendung von Wärme so lange behandelt wurde, bis keine Gasentwicklung mehr wahrnehmbar war. Die Lösung wurde nun vom ausgeschiedenen Graphit über Asbest filtrirt, dieser mit kochendem Wasser ausgewaschen, dann mit Kalilauge, Alkohol und schliesslich Aether behandelt, welche Agentien eine ziemliche Menge von Kohlenwasserstoffverbindungen aufnahmen, was sich an der Färbung der Flüssigkeiten bemerkbar machte. — Diese beiden letzteren Lösungsmittel wurden bisher meist übergangen und noch in neuester Zeit hat Abel**) eine Reihe von solchen Bestimmungen veröffentlicht, aus denen zu ersehen ist, dass er sich weder des Alkohols, noch des Aethers bediente. Der auf diese Weise nun möglichst reine Graphit, bei dem sich noch eine entsprechende Menge Silicium

---

*) Nachrichten d. Gesellsch. Wissensch. zu Göttingen 1856, p. 39 — 44. — Dies. J. 67. 362.

**) *Quart. Journ. of the Chem. Soc.* IX, 3. Oct. 1856, p. 202. Dies. Journ. 1857, Bd. LXX, pag. 213.

befand, wurde nun wieder mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt und aus der Kohlensäure der Kohlenstoffgehalt berechnet.

Die zur Analyse dienenden Roheisensorten waren nun folgende:

1) Spiegeleisen von Vordernberg von ausgezeichnet krystallinischer Struktur und von grossblättrigem Gefüge.
2) Spiegeleisen, vollkommen krystallinisch.
3) Spiegeleisen von Mosinz von eminent krystallinischem Gefüge.
4) Spiegeleisen von Eberstein, in ganz charakteristischen Stücken.
5) Luckiges Roheisen von Vordernberg, bläulich weiss, von strahlig körnigem Gefüge.
6) Luckiges Roheisen von Plons, Canton St. Gallen, den obigen ganz ähnlich, aus Rotheisenstein mit Holzkohlen erblasen.
7) Weisses Roheisen aus Liezen, Obersteiermark, von strahligem Gefüge.
8) Weisses grelles Roheisen von Liezen, von mehr körniger Struktur.
9) Weisses grelles Roheisen von Liezen, körnig.
10) Weisses grelles Roheisen von Joachimsthal, strahliges Gefüge, durch rasches Erkalten weiss geworden.
11) Halbirtes Roheisen von der Lölling.
12) Stark halbirt erblasenes Roheisen von Liezen.
13) Minder halbirt erblasenes Roheisen von Liezen.
14) Graues Gusseisen von Joachimsthal.
15) Graues Gusseisen von Blansko.
16) Graues Gusseisen von Blansko.
17) Schaumiges grobkörniges Roheisen von Blansko.
18) Ueberkohltes, schwarzgrau erblasenes Roheisen von Liezen.

Chem. gebund.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Kohlenstoff	4,14	3,80	4,09	3,75	3,31	3,03	3,40	2,70	2,13
Graphit	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Silicium	0,01	0,01	0,26	0,27	Spur.	0,15	0,14	0,10	0,10

Chem. gebund.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.
Kohlenstoff	3,60	3,34	2,72	2,17	1,35	1,18	0,71	0,38	0,26
Graphit	—	—	0,20	2,11	2,47	2,42	2,79	3,28	3,83
Silicium	0,66	0,10	0,26	0,09	0,7	0,66	1,53	1,62	0,59

Das Spiegeleisen enthält nach Bromeis*). eine nicht unansehnliche Quantität Graphit, während der Verfasser in verschiedenen Spiegeleisen keinen nachweisen konnte, dagegen fand, dass das gewöhnliche Eisen, namentlich in der Nähe der Lucken oder an den Rändern häufig graues Roheisen eingelagert enthält, es haben aber dann die zunächst liegenden Partien nie das Ansehen des wahren Spiegeleisens, sondern das des dickgrellen weissen Roheisens. Stücke mit grossen Krystall- oder Theilungsflächen enthalten nie Graphit. Es ist daher sehr leicht möglich, dass Bromeis ein solches fälschlich Spiegeleisen genanntes Stück der Analyse unterwarf. Rammelsberg**) hat ebenfalls jene Angaben als einer erneuerten Untersuchung würdig dahingestellt. Schon aus dem bei der Methode der Kohlenstoffbestimmung Berührten geht hervor, dass der Kohlenstoffgehalt des Spiegeleisens im Allgemeinen bisher immer zu hoch angegeben wurde, was auch von der Verbrennung mit Sauerstoffgas herrühren mag, wo in solchen Fällen, wie es scheint, versäumt wurde, den Sauerstoff in den Apparaten durch Luft wieder zu verdrängen, was dann jedenfalls ein fehlerhaftes Resultat liefert. Die übrigen weissen Roheisensorten haben sich ebenfalls als Graphit frei gezeigt, was sowohl die bisherigen Erfahrungen bestätigen, als auch mit derTheorie der Roheisengewinnung übereinstimmt. Der Siliciumgehalt verschwindet beim Spiegeleisen zum Theil beinahe gänzlich, und ist bei dem weissen Roheisen ebenfalls gering.

Die grauen Roheisensorten zeigen einen verhältnissmässig constanten Graphitgehalt. Der aus dem Roheisen erhaltene Graphit wurde früher häufig für eine Verbindung des Kohlenstoffs mit Silicium***) oder auch von Eisen mit Kohlenstoff gehalten. Beides beruht jedenfalls

---

*) Rammelsberg Lehrb .d. chem. Metallurgie, 1850, p. 68.

**) Wehrle, Lehrb. der Probir- und Hüttenkunde, 2. Ausgabe, Bd. 2, p. 19.

***) Rammelsberg Lehrb. d. chem. Metallurgie, 1850, p. 74.

auf einer irrigen Beobachtung. Wehrle untersuchte demnach wahrscheinlich einen Graphit, dem krystallisirtes Silicium beigemengt war, während im zweiten Falle der Verfasser nach sorgfältiger Digestion des Gemenges von Graphit und Silicium mit Königswasser, nach dem Verbrennen des Graphits vor der Gaslampe mit Gebläse immer vollkommen ungefärbte, eisenfreie Kieselsäure erhielt. Somit fände auch jener fragliche Punkt über die Constitution des Hohofengraphits seine Erledigung, von dem Rammelsberg sagt, dass er eine erneuerte Untersuchung verdiene. Der höhere Siliciumgehalt des grauen Roheisens bestätigt ferner die Ansicht, dass die Reduction des Siliciums erst bei einer Temperatur zu beginnen scheint, wo das Roheisen grau zu werden beginnt. Das Maximum des Siliciumgehalts tritt bei dem schaumigen grobkörnigen Roheisen aus Blansko, wo er 1,6 p. C. erreicht, ein, während Karsten in einem anderen grauen Roheisen als Maximum 3,4 p. C. gefunden hat.

Diesen Untersuchungen zufolge ist man keineswegs berechtigt, eine nur wahrscheinliche Formel für die Zusammensetzung des Spiegeleisens aufzustellen und der so einfache Ausdruck des Viertelkohleneisens, welches man bisher als den Hauptbestandtheil des Spiegeleisens betrachtet, scheint demnach kaum gerechtfertigt. Man muss im Gegentheil annehmen, dass das Spiegeleisen die Verbindung eines noch unbekannten Kohleneisens mit reinem Eisen sei, daher es auch auf eine so einfache Formel, wie die des Viertelkohleneisens ergiebt, keinen Anspruch machen kann. Würden nicht die physikalischen Eigenschaften des Spiegeleisens und der Umstand, dass aller Kohlenstoff darin chemisch gebunden enthalten ist, so sehr für die Existenz einer wirklich chemischen Verbindung sprechen, so würde man sich gar nicht veranlasst sehen, darin eine nach stöchiometrischen Verhältnissen bestehende Verbindung anzunehmen.

Indem gerade die ausgezeichnet krystallinische Struktur des Spiegeleisens zur Annahme einer chemischen Verbindung führte, so sind schon von Karsten, Hausmann, Mitscherlich, Rammelsberg und Gurlt

Krystallmessungen ausgeführt worden, wie auch an einem ziemlich ausgebildeten Krystalle, den ich erhielt, Winkel von ungefähr 86°, 105° und 119° gefunden wurden, ohne dass man jedoch bezüglich des Krystallsystemes daraus eine Folgerung machen könnte.

LXII.
Neue Titrirmethode des Kupfers.

Nachdem E. O. Brown die voluminometrischen Methoden Pelouze's und Parkes' zur Ermittelung des Kupfers als zu ungenau befunden hatte, versuchte er eine andere, die befriedigende Resultate lieferte. (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. April* 1857. X, 65.)

Diese Methode besteht in der Zersetzung von Jodkalium durch Kupferoxydsalz und Titrirung des ausgeschiedenen Jods mittelst einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron. Der chemische Process dabei ist bekanntlich folgender: $2\dot{C}u\dddot{S}$ und $2KJ = 2\dot{K}\dddot{S}, \bar{C}uJ$ und J; ferner J und $2\dot{N}a\ddot{\bar{S}} = NaJ$ und $\dot{N}aS_4O_5$. Das Verfahren des Verf. besteht kurz in nachstehenden Manipulationen:

Man löst die gewogene Menge Kupfer (wenn das Metall ermittelt werden soll) in verdünnter Salpetersäure, kocht bis zum Verschwinden der salpetrigen Säure, verdünnt und setzt kohlensaures Natron zu bis zur eben beginnenden Ausscheidung von Kupferoxyd. Dann löst man in Essigsäure auf, giebt die hinlängliche Menge Jodkalium zu und wartet bis sich dieses gelöst hat, ehe man mit der titrirten Lösung des unterschwefligsauren Natrons das ausgeschiedene Jod in Lösung bringt. Zur zweckmässigen Ausführung der Titrirung ist es erforderlich, dass zuerst durch einen Antheil der Natronsalzlösung so viel von dem freien Jod gelöst werde, dass die Flüssigkeit nicht mehr braun, sondern nur gelb gefärbt sei, und dass man dann erst die klare Stärkelösung zugebe, welche zur Erkennung

der beendeten Titrirung erforderlich ist. Jeder Tropfen Natronsalz, der nachher in die Flüssigkeit fällt, kennzeichnet sich durch helle Streifen in der blauen Masse.

Die Vorsichtsmassregeln in Betreff der anzuwendenden Substanzen sind, wie sich von selbst versteht, chemische Reinheit derselben oder wenigstens müssen frei sein 1) das Jodkalium von jodsaurem Kali, 2) die Essigsäure von schwefliger Säure. Im Uebrigen erwies es sich als gleichgültig, ob die zu titrirende Kupferlösung verdünnt oder concentrirt war, ob mit dem Zusatz der Natronlösung gewartet wurde, bis alles Jodkalium schon $^1/_4$ Stunde mit der Flüssigket gestanden hatte oder nicht; in allen Fällen waren die Resultate der Titrirung übereinstimmend. Nur muss durchaus höhere Temperatur vermieden werden, bei 65° C. waren grosse Differenzen bemerkbar, denn es zeigten sich im Gefäss Joddämpfe. Anwesenheit der Salze von Blei, Zinn, Eisen oder Zink beeinträchtigen chemisch die die Methode nicht, aber in Bezug auf die Sicherheit der Farbenbeurtheilung, namentlich die dunkelrothe Farbe des essigsauren Eisenoxyds ist sehr störend.

Die Belege für die Güte dieser Methode, welche der Verf. beibringt in der Ermittelung des procentigen Kupfergehalt einer Anzahl Bronzekanonen, büssen desshalb an ihrer Beweiskraft ein, da der Verf. dieselben Gusstücke nicht auch nach einer andern bekannten und sichern Methode parallel analysirt hat und die zum Guss von Kanonen angewandte Menge Kupfermetall sich bekanntlich nicht auch relativ in der dargestellten Geschützlegirung wieder findet.

Da die Methode Pelouze's zur Bestimmung des Kupfers (s. dies. Journ. XXXVIII, 407) bisher noch oft angewendet ist und hie und da Vertheidiger gefunden hat, so scheint es nicht unpassend, die Unsicherheit derselben nach den vom Verf. angestellten Proben ins Licht zu stellen. Es ist fast unmöglich, den Moment der vollendeten Zersetzung richtig zu fassen, denn wenn die blaue Flüssigkeit eben farblos geworden, so ist hiermit noch nicht gesagt, dass alles Kupfer ausgefällt ist; sie wird

vielmehr sogleich wieder blau, wenn sie wieder umgerührt wird und dieser Umstand kann zu wiederholten Malen eintreten. Ferner löst sich das Kupferoxysulfuret, welches durch die ersten Antheile der Schwefelnatriumlösung erzeugt wird, in ungleichem Verhältniss wieder auf, desto mehr je reicher der Gehalt an ammoniakalischer Kupferlösung ist. Diese Lösung geschieht aber unter Zersetzung des Oxysulfurets, denn wenn zu einer bis zur Wiederlösung des entstandenen Niederschlags mit Natriumsulphuret versetzten Kupferlösung Quecksilberchloridlösung gemischt wird, bildet sich ein weisser, kein schwarzer Niederschlag. Wird ferner die durch Schwefelnatriumzusatz entfärbte Kupferlösung mit Schwefelsäure angesäuert und gekocht, so scheidet sich braunes Schwefelkupfer aus; wird aber die farblose Lösung filtrirt, so färbt sie sich blau und bei nachmaligem Ansäuern und Kochen entsteht kein Niederschlag mehr.

Es ergiebt sich also aus den eben angeführten Versuchen, dass der Schwefel des Kupferoxysulphurets durch überschüssiges ammoniakalisches Kupferoxyd zu einer der niedrigeren Säurestufen (wie unterschweflige Säure oder Trithionsäure etc.) oxydirt wird, und zwar durch die Hälfte Sauerstoff des Kupferoxyds, denn es entsteht dabei Kupferoxydullösung, die aus der Luft Sauerstoff wieder aufnimmt. Es kann also unmöglich die Bestimmungsmethode mit Schwefelnatrium genau genannt werden, da sie eine so grosse Anzahl Fehlerquellen einschliesst. Nichts desto weniger soll sie bei geschickter Handhabung und völlig gleichmässigem Innehalten gewisser Vorsichtsmaassregeln so wie bei ungefähr gleichem Kupfergehalt der verschiedenen Proben ziemlich befriedigende und übereinstimmende Resultate liefern.

LXIII.

Ueber die Zusammensetzung des schwefelsauren Cadmiumoxydes.

Von

Karl Ritter **v. Hauer,**

Vorstand des Laboratoriums der k. k. geolog. Reichsanstalt.

(Aus den Sitzungsber. der kais. Akad. der Wissensch. Bd. XXV. vom Verf. mitgetheilt.)

Die chemische Constitution des schwefelsauren Cadmiumoxydes, welches erhalten wird, wenn man eine nicht überschüssige Säure enthaltende Lösung durch Abdampfen und Erkaltenlassen zur Krystallisation bringt, ist zuerst von Stromeyer, dem Entdecker dieses Metalles, untersucht worden*). Es ist dies die gewöhnliche Form, welche zumeist erhalten wird, und unter Bedingungen entsteht, bei welchen sich die unter dem Namen der Vitriole bekannten Verbindungen der Schwefelsäure mit Metalloxyden von der Formel RO bilden. Stromeyer fand, dass 100 Theile wasserfreies Salz 34,2653 Theile Krystallwasser aufnehmen, wonach 100 Theile des krystallisirten Hydrates 25,51 p. C. Wasser enthalten. Gestützt auf die Ergebnisse dieser Analyse nahm man in dieser Verbindung 4 Aequivalente Wasser an und schrieb dafür die Formel:

$$CdO, SO_3 + 4HO,$$

welche seit dem Jahre 1818, in welchem Stromeyer seine Untersuchungen über das Cadmium publicirte, keine weitere Bestätigung erhielt. Krystallographisch ist das Salz von Rammelsberg untersucht worden**), welcher zeigte, dass dasselbe nicht, wie man früher vermuthet hatte, mit dem Zinkvitriol isomorph sei. Da das schwefelsaure Cadmiumoxyd gleich allen übrigen zur Magnesiagruppe gehörigen Oxyden mit schwefelsaurem Ammoniak und Kali Doppelsalze bildet, die mit diesen isomorph sind

*) Schweigger's Journal. Bd. XXII. S. 369.

**) Sein Handbuch der krystallographischen Chemie. Berlin 1855. S. 104.

und 6 Aequivalente Wasser enthalten, so hat Otto in seinem Lehrbuche die Vermuthung ausgesprochen, dass wohl auch ein Hydrat des schwefelsauren Cadmiumoxydes existiren dürfte, welches eine den Vitriolen analoge Menge Wasser enthalten müsse.

In der Absicht, zu erfahren, ob die Darstellung eines solchen Salzes wirklich möglich, habe ich die Hydrate des schwefelsauren Cadmiumoxydes, wie sie bei verschiedenen Darstellungsweisen erhalten werden, einer genauen Untersuchung unterzogen, doch gelang es mir nicht, die Vermuthung von Graham zu bestätigen. Ich fand bei dieser Gelegenheit, dass aber auch ein Hydrat mit 4 Aequivalenten Wasser, wie es Stromeyer beschrieb, nicht darstellbar sei*). Eine Reihe von Analysen ergab die Menge des Wassers zu 18,86 bis 19,05 p. C., wonach ich die Formel:

$$3CdO, SO_3 + 8HO$$

aufstellte, welche 18,75 p. C. Wasser erfordert.

Bald darauf untersuchte Rammelsberg dieselbe Verbindung**) und fand 19,03 bis 19,27 p. C. Wasser. Auf dieses Ergebniss gestützt nahm er an, das Salz enthalte 3 Aequivalente Wasser und sei nach der Formel:

$$CdO, SO_3 + 3HO$$

zusammengesetzt. Diese Formel erfordert indessen 20,64 p. C., was um 1,37 bis 1,61 p. C. von der gefundenen Menge differirt.

Aus den interessanten Untersuchungen von Marignac über das Didym geht hervor, dass auch das Oxyd dieses Metalles mit Schwefelsäure ein Hydrat bildet, welches bezüglich seiner Krystallgestalt und Zusammensetzung mit der angeführten Cadmiumverbindung analog ist. Er berechnete aus seinen Analysen anfänglich dafür die Formel:

$$DiO, SO_3 + 3HO.$$

Spätere genauere Versuche veranlassten ihn aber die Formel:

$$3DiO, SO_3 + 8HO$$

*) Dies. Journ. Bd. LXIV, p. 479 u. 482.

**) Poggendorff's Annalen 1855. S. 54.

aufzustellen. Rammelsberg, der die bemerkenswerthe Thatsache hervorhob, dass unter allen schwefelsauren Salzen diese beiden einzigen eine so eigenthümliche Zusammensetzung haben, und unter einander isomorph sind, hielt nun ebenfalls die Formel mit 8 Aequivalenten Wasser, die er früher als unwahrscheinlich verworfen hatte, für möglich*).

Um bezüglich des Cadmiumoxydes hierüber unzweifelhafte Gewissheit zu erlangen, habe ich in dem schwefelsauren Salz neuerdings die Menge des Wassers möglichst genau bestimmt. Ich war dazu um so mehr veranlasst, als auch über die Luftbeständigkeit dieser Krystalle verschiedene Erfahrungen bekannt gemacht wurden. So giebt Stromeyer an, dass sie leicht verwittern, während Meissner sie luftbeständig fand**). Ich selbst habe zu wiederholten Malen Krystalle erhalten, die auch nach Monate langem Liegen an der Luft keine Veränderung erlitten, bald solche die sehr rasch verwitterten. Es konnte sonach vermuthet werden, dass die früheren Versuche theilweise mit unreinem Material waren angestellt worden. Ein kleiner Gehalt an schwefelsaurem Zinkoxyd konnte namentlich das Verwittern der Krystalle verursacht haben, und auch den Wassergehalt zu hoch haben finden lassen. Ich verwendete daher eine besondere Sorgfalt darauf, ein vollkommen reines schwefelsaures Cadmiumoxyd zur Bestimmung des Wassergehaltes darzustellen. Um dasselbe von Zinkoxyd, seiner hauptsächlichsten Verunreinigung, absolut frei zu erhalten, wählte ich ein Verfahren, welches umständlich war, von dem sich aber erwarten liess, den beabsichtigten Zweck vollständig zu erreichen. Es wurde zu diesem Behufe ein durch Glühen von kohlensaurem Cadmiumoxyd erhaltenes Oxyd in Chlorwasserstoffsäure gelöst. Das erstere war durch Lösen des im Handel vorkommenden Metalles in Salpetersäure, Fällen mit sehr überschüssigem kohlensauren Ammoniak und vollständiges Auswaschen erhalten worden. Die salzsaure Lösung wurde mit einer

*) Sein Handbuch der krystallographischen Chemie. Supplement.
**) Gilbert's Annalen. Bd. LIX, S. 99.

äquivalenten Menge von Chlorbaryum, welches durch wiederholte Krystallisationen gereinigt worden war, versetzt und zur Krystallisation abgedampft. Da diese beiden Chloride ein leicht krystallisirbares Doppelchlorid geben, während die Chloride von Zink und Baryum keine chemische Verbindung eingehen*), so war zu erwarten, durch mehrmaliges Umkrystallisiren ein gewiss auch von den letzten Spuren Zinkoxyd, die ihm allenfalls noch anhaften konnten, absolut freies Cadmium zu erhalten. Die vollständige Trennung von Baryt unterlag natürlich keinen Schwierigkeiten. Die erhaltene Doppelverbindung der beiden Chlorsalze wurde nun viermal umkrystallisirt, durch Eindampfen und Erkaltenlassen, das letzte Mal aber durch freiwilliges Verdunstenlassen der Lösung über Schwefelsäure. Die so erhaltenen Krystalle wurden nun in ihrer Lösung durch Schwefelsäure vom Baryt befreit, das Cadmiumchlorid durch kohlensaures Ammoniak gefällt, nach hinlänglichem Auswaschen geglüht, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und krystallisiren gelassen. Dieses Salz wurde endlich noch einmal umkrystallisirt durch freiwilliges Verdunstenlassen der erhaltenen Lösung bei gewöhnlicher Zimmertemperatur.

Diese Krystalle waren von seltener Schönheit, vollkommen durchsichtig und zeigten auch nach Wochen langem Liegenlassen an der Luft nicht die leiseste Spur einer Verwitterung.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurden gewogene Mengen des lufttrockenen Salzes gradatim bis zum schwachen Glühen erhitzt und wieder gewogen.

I. 5,262 Grm. verloren 0,990 Grm. = 19,004 p. C. Wasser.

II. 8,653 Grm. verloren 1,636 Grm. = 18,906 p. C. Wasser.

III. 7,098 Grm. verloren 1,340 Grm. = 18,878 p. C. Wasser.

---

*) Es ist bekanntlich keine krystallisirbare Verbindung des Chlorids von Zink und Baryum dargestellt worden. In dieser Hinsicht angestellte Versuche überzeugten mich, dass auch keine darstellbar sei.

Es stimmt dies mit den von mir früher gefundenen Werthen nahe überein, so dass die adoptirte Formel:

$$3CdO, SO_3 + 8HO$$

wohl ausser allem Zweifel steht. Die Differenz zwischen der gefundenen und berechneten Menge des Wassers beträgt nämlich etwas über 0,1 p. C.

LXIV.
Notizen.

1) *Maassbestimmung der chemischen Wirkung des Lichts.*

In Fällen, wo nicht eine so genaue Bestimmung der chemischen Lichtwirkungen erforderlich ist, wie sie Bunsen und Roscoe anwandten (s. dies. Journ. LXXI, 129), empfiehlt J. W. Draper (Philos. Magaz. (4.) XIV. No. 92. p. 161) eine Auflösung des oxalsauren Eisenoxyds. Diese kann im Dunkeln Jahre lang aufbewahrt werden, ohne ihre goldgelbe Farbe zn verlieren, ist aber gegen Licht, selbst das einer Lampe, sehr empfindlich. Besonders sind es die indigblauen Strahlen, die die Zersetzung des Salzes energisch bewirken. Die dabei entwickelte Kohlensäure kann sowohl dem Gewicht als dem Volum nach bestimmt werden und die letztere Methode bietet gegenüber dem Chlor und Wasserstoffgemenge den Vortheil dar, dass das Gas über Quecksilber aufgefangen werden kann. Nicht minder vortheilhaft ist das oxalsaure Eisenoxyd als geeignetes photographisches Ingredienz und die auf damit befeuchteten Papier erhaltenen unsichtbaren Lichteinwirkungen können durch sehr verdünnte Lösungen salpetersauren Silberoxyds (2 Gran in der Unze Wasser) zur Anschauung gebracht werden.

Bei der Anwendung zur Photometrie sind gewisse Vorsichtsmaassregeln nicht ausser Acht zu lassen. Das sich ausscheidende citronengelbe oxalsaure Eisenoxydul überkleidet gern die Wände des Gefässes und hindert also

fernerhin den Durchgang des Lichts. Die Lösung des Eisenoxydsalzes ändert mit der Temperatur ihre Farbe, ist bei 0° grün, bei 100° braungelb, besitzt also in den verschieden gefärbten Zuständen ungleiche Absorption fürs Licht.

Wenn die während der Zersetzung durchs Licht gebildete Kohlensäure gemessen werden soll, so versteht es sich von selbst, dass die in der Flüssigkeit gelöste ausgetrieben werden muss. Dies kann geschehen sowohl durch Kochen, als durch einen Strom Wasserstoffgas. Beide Methoden liefern befriedigende Resultate. Auch hat der Verf. versucht, durch Goldchlorid das Maass der Lichteinwirkung zu bestimmen, indem die Lösung im Dunkeln auf Goldchlorid nicht einwirkt, sondern erst nach der Bestrahlung. Indessen empfiehlt er dies Verfahren als leicht irreführend nicht.

---

2) *Methode zum Erhitzen von Substanzen mit Wasser über* 100°.

Bei Gelegenheit von Versuchen über die Löslichkeit der Harnsäure in Wasser von ungefähr 150° Temperatur hat sich Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, 117) eines Verfahrens bedient, welches er zu ähnlichen Zwecken empfiehlt. Es wurden die Substanzen in mehre Fuss lange und weite Glasröhren eingeschmolzen, in einen Kasten mit Stroh verpackt und in den Dampfkessel einer Hochdruckmaschine eingelegt. Nach achttägiger Einwirkung, bei welcher 2—3 Stunden lang täglich die Temperatur 140° erreichte, war die Oberfläche des Glases polirt gefurcht.

Die Harnsäure hatte sich theilweis gelöst gehabt und bei sinkender Temperatur wieder ausgeschieden; ein Theil war zerlegt, denn die Flüssigkeit enthielt viel Kohlensäure gelöst. Der breiige Inhalt der Röhre löst sich im Sieden grossentheils auf und giebt eine gelbe grünlich schillernde sauer reagirende Lösung, die beim Erkalten saures harnsaures Ammoniak absetzt, gefärbt durch eine unbedeu-

tende Quantität eines röthlichgelben Körpers. Dieser fällt auch mit der Harnsäure nieder, wenn die letztere aus der Lösung durch Salzsäure abgeschieden wird.

---

3) *Zusammensetzung der Luft auf der hohen Prairie.*

In 102° W. L. und 38° N. B., 2330 F. über dem Meere in den Vereinigten Staaten hat Dr. J. Schiel (Ann. der Chem. u. Pharm. CIII, 120) die atmosphärische Luft nach Liebig's Verfahren untersucht und im Mittel von drei Analysen deren Zusammensetzung gefunden:

Stickstoff	70,09
Sauerstoff	20,91
	100

Das Quecksilberniveau war innerhalb und ausserhalb der Röhre abgelesen und die Volumina sind auf gleiche Temperatur und gleichen Druck reducirt.

---

4) *Ueber die Auffindung des Alauns im Brod.*

Zwei Methoden sind es, die man zur Entdeckung einer Verfälschung des Brods mit Alaun vorgeschlagen hat: die Prüfung des wässerigen Auszugs des Brods und die Einäscherung und Untersuchung der in Salpetersäure gelösten Asche. Die erste Methode ist nach E. Ash. Hadon (*Quart. Journ. of the Chem. Soc.* 1857. *Jul.* X, 103) durchaus trügerisch, so fern stets durch Ammoniak ein Niederschlag von Phosphaten der Erden entsteht und Alaun, selbst wenn er anwesend ist, nicht mit in Lösung geht.

Die zweite Methode der Einäscherung ist gut und der Rückstand löst sich selbst nach heftigem Glühen leicht in Salpetersäure, weil die Thonerde als Phosphat hinterbleibt. Aber das Verfahren ist etwas langwierig, wenn man es nicht etwa durch Anwendung von Salpeter und Verpuffen abkürzen will.

Dagegen hat der Verf. gefunden, dass sich Thonerde im Brod leicht erkennen lässt, durch die Färbung, welche

in einem verdünnten Campecheholz-Absud das Brod annimmt, wenn man es 12 Stunden darin lässt, und zwar erkennt man noch 1 Th. Alaun in 906 Th. verarbeiteten Mehls. Freilich entsteht auch durch Campecheholzlösung eine Färbung, wenn das Brod Kupfervitriol enthält, aber man kann dann leicht zwischen der Art der Verfälschung durch fernere Proben entscheiden.

Es ist zweckmässig, die Abkochung des Färbeholzes frisch zu bereiten und ansehnlich zu verdünnen und die Brodstücken nicht unterzutauchen, sondern darauf schwimmen zu lassen.

---

5) *Zusammensetzung des Paraffins verschiedenen Ursprungs.*

Bei der Untersuchung des Paraffins, welches aus verschiedenen Stoffen gewonnen war, hat Th. Anderson beobachtet, dass diesem Körper sehr abweichende Eigenschaften zukommen (*Report of the Brit. Assoc.* 1856. *Not. and Abstr. p.* 49.)

Paraffin aus Boghead-Kohle war einerseits nach dem Schmelzen sehr krystallinisch und von 45,5° C. Schmelzpunkt, andererseits körnig wie gebleichtes Wachs und von 52° C. Schmelzpunkt. Das Paraffin aus Rangoon-Naphtha schmolz bei 61° und das aus Torf bei 46,7° C. Die Zusammensetzung dieser Sorten war folgende:

	aus Boghead-Kohle.						aus Torf.		aus Rangoon-Naphtha.
	krystallinisches.				körniges.				
C	85,08	85,14	85,12	85,09	85,28	85,00	85,23	84,95	85,15
H	15,33	15,11		15,23	15,38	15,36	15,16	15,05	15,29
	100,41	100,25		100,32	100,66	100,36	100,39	100,00	100,44

Aus diesen Analysen schliesst der Verf., dass nicht der gewöhnlichen Annahme zufolge alle Paraffinsorten als Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_n zu betrachten sein, sondern einige auch als C_nH_{n+2}, oder genauer aus mindestens $C_{40}H_{42}$, vielleicht auch aus $C_{42}H_{44}$ oder $C_{44}H_{46}$ bestehen. Die Formel $C_{40}H_{42}$ verlangt in 100 Th. 85,10 C und 14,90 H, stimmt also mit einigen der obigen Analysen wohl überein, während die Formel C_nH_n blos 14,29 H ver-

langt. Der Kohlenstoffgehalt fast sämmtlicher oben angeführten Paraffinanalysen bleibt hinter den für die Formel C_nH_n berechneten um 0,5 p. C. zurück. Eine rationelle Formel liess sich für kein Paraffin feststellen.

6) *Ueber Nitroglycerin.*

Diese Substanz ist nach J. H. Gladstone (*Report of the Brit. Assoc.* 1856. *Not. and Abstr. p.* 52) von ungleichen Eigenschaften je nach der Gewinnungsweise. Wenn das gewöhnliche wasserhaltige Glycerin in ein Gemenge aus 3 Th. Schwefelsäure und 1 Th. rauchender Salpetersäure eingetragen wird, so erhält man eine Flüssigkeit, die unter einem Hammer oder beim Erhitzen heftig explodirt; wenn aber wasserfreies Glycerin ebenso behandelt wird, so bildet sich ein nicht explodirender und ohne Geräusch verbrennender Körper. Beide werden in einem Bad aus fester Kohlensäure und Alkohol schleimig und dann von dem Ansehen der fetten Säuren bei gewöhnlicher Temperatur. Sie zersetzen sich von selbst unter Entwickelung rother Dämpfe und eine Probe, die an der Sonne im Sommer sich zerlegt hatte, gab zwei Flüssigkeitsschichten nebst langen Krystallen von Oxalsäure, die obere Schicht der Flüssigkeit enthielt Salpetersäure, viel Ammoniak, Oxalsäure, etwas Blausäure und zwei oder drei nicht näher untersuchte Körper.

7) *Jodwasserstoff-Phosphorwasserstoff.*

Die schönen Krystalle dieser Verbindung lassen sich nach A. W. Hofmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, 355) sicher und gefahrlos darstellen, wenn Jod in trocknem Phosphorwasserstoff gelinde erhitzt wird. Man leitet das nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas durch mit Kalk gefüllte Trockenröhren in eine Glasröhre, in deren vorderem Theil ein Paar Jodkrystalle sich befinden. Bei

elindem Erwärmen verwandeln sich letztere in rothen Jodhosphor und der kalte Theil der Röhre beschlägt mit nem silberglänzenden Krystallnetz des Jodwasserstoffhosphorwasserstoffs. 5J u. $4.PH_3 = PJ_2$ u. $3.(PH_3 + HJ)$.

---

8) *Ueber das Benzin*

ıt A. Couper (*Compt. rend.* 1857 *t. XLV.* (*N. C.*) *p.* 230) ıchfolgende Versuche angestellt, bei denen er von der ermuthung ausging, es könne das Benzin in Phenylkohol und Phenylglykol umgewandelt werden.

Wenn man in einem geeigneten Apparat Bromdampf it kochendem Benzin zusammentreten lässt, so entickelt sich Bromwasserstoffsäure und man erhält nach nander zwei bromhaltige Verbindungen, das Brombenzin ıd das Dibrombenzin.

Das *Brombenzin* (Phenylbromür), $C_{12}H_5Br$, destillirt bei i0° über. Es ist eine vollkommen farblose, dem Benzin ınlich riechende Flüssigkeit; die noch nicht bei — 20° st wird. Ihre Dampfdichte ist gleich 5,631 gefunden ɔrden, die Rechnung ergiebt 5,4237. Sie gab bei der ıalyse:

	Gef.	Berechn.
Kohlenstoff	45,40	45,86
Wasserstoff	3,27	3,18
Brom	50,84	50,94

Das Brombenzin besitzt in hohem Grade die bekannte abilität des Benzins. Es reagirt kaum auf essigsaures lberoxyd bei 200°. Mit rauchender Salpetersäure erirmt, verwandelt es sich in eine krystallinische, unter 90° hmelzende Verbindung, die ohne Zersetzung flüchtig ist.

Diese Verbindung besteht den Analysen zufolge aus $_2H_4(NO_4)Br$ und würde sich wahrscheinlich in Bromanilin ıter dem Einflusse reducirender Agentien umwandeln.

Das Brombenzin löst sich in rauchender Schwefelure auf; aus der Lösung scheiden sich an der Luft, ıter Wasseraufnahme, Krystalle von *Sulphobrombenzinure* aus. Diese Säure ist sehr zerfliesslich. Durch Zutz von Ammoniak entsteht in ihrer wässrigen Lösung

ein in Wasser fast unlösliches Ammoniaksalz, das sogleich krystallisirt.

Dieses Salz besteht aus $C_{12}H_5Br,NH_3$, wie die Analysen beweisen:

	Gef.	Berechn.
Kohlenstoff	27,86	28,34
Wasserstoff	3,47	3,14
Brom	31,35	31,48
Stickstoff	5,67	5,51

Lässt man das Brombenzin lange Zeit in Berührung mit überschüssigem Brom, so entwickelt sich fortdauernd Bromwasserstoffsäure, während sich am Boden des Gefässes Krystalle ausscheiden. Diese sind das *Dibrombenzin*, welches man durch Umkrystallisiren aus Aether reinigt.

Das Dibrombenzin, $C_{12}H_4Br_2$, gab folgende Zahlenwerthe:

	Gef.	Berechn.
Kohlenstoff	30,30	30,50
Wasserstoff	1,92	1,69
Brom		67,81
		100,00

Es krystallisirt in schönen schiefen Prismen, schmilzt bei 89° und kann ohne Veränderung bei 219° destillirt werden.

Auf essigsaures Silberoxyd reagirt es sehr langsam und bildet dabei ohne Zweifel zweifach essigsaures Phenylglycol:

$$C_{12}H_4O_2\left\{\begin{matrix}C_4H_3O_3\\C_4H_3O_3\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}C_{12}H_4\\(C_4\ H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

Der Versuch ging aber in Folge einer Explosion verloren.

---

9) *Darstellung des Oenanthylens aus Oenanthol.*

Nach dem Vorgang von Wicke's Untersuchung über das Chlorbenzol (S. dies. Journ. LXXI, 426) hat H. Limpricht (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, 80) auf gleiche Art das Oenanthol mit Phosphorchlorid behandelt und dabei *Oenanthylenchlorür* erhalten, indem er das zwischen 150° und 200° übergegangene Destillat mit Wasser wusch, das aufschwimmende Oel mit saurem schwefligsauren Natron schüttelte und endlich nach dem Trocknen über Chlorcalcium rectificirte. Der zwischen 180—200° für sich aufgefangene Theil lieferte bei nochmaliger Destillation das

reine Chlorür, welches nur bei 187° aufgefangen wird. Das Oenanthylenchlorür ist wasserhell, leichtflüssig, riecht dem Oenanthol ähnlich, siedet bei 187° (corrigirt 191°), ist leichter als Wasser und besteht aus $C_{14}H_{14}Cl_2$. Es wird durch Natrium in gelinder Wärme in Oenanthylen und Chlornatrium zerlegt durch weingeistige Kalilösung in Salzsäure, Chloroenanthylen und einen Kohlenwasserstoff, ebenso durch Natriumalkoholat. Essigsaures Silberoxyd ist bei 250° ohne Wirkung.

Das *Chloroenanthylen*, $C_{14}H_{13}Cl$, wird nur nach langem Kochen mit weingeistiger Kalilösung gewonnen, indem man das mit Wasser gewaschene und über Chlorcalcium getrocknete Zersetzungsprodukt destillirt. Bei 100° geht ein Kohlenwasserstoff über, der wahrscheinlich $C_{14}H_{12}$ ist; bei 152° entweicht das Chloroenanthylen und bei 100° das etwa unzersetzt gebliebene Oenanthylenchlorür.

Das Chloroenanthylen siedet bei 152° (corrigirt 155°), ähnelt dem Oenanthylenchlorür im Geruch, wird von Natrium in der Kälte nicht, bei Erwärmung in Chlornatrium und einen Kohlenwasserstoff zersetzt.

Oenanthylen, $C_{14}H_{14}$, wird aus dem Oenanthylenchlorür mittelst Natrium dargestellt. Es ist wasserhell, leichter als Wasser, riecht lauchartig und siedet bei 95°. Ganz denselben Geruch und Siedepunkt hat der Kohlenwasserstoff, welcher durch analoge Behandlung des Chloroenanthylens entsteht, aber seine Zusammensetzung ist $C_{14}H_{13}$ oder $C_{28}H_{26}$ und bei seiner Darstellung ist eine weit stärkere Erhitzung nöthig, als bei der des Oenanthylens.

10) *Umwandlung des kohlensauren Manganoxyduls in höherer Temperatur.*

Die von Forchhammer beobachtete Veränderung des kohlensauren Manganoxyduls bei 260° in Mangansuperoxyd hat Dr. W. Reissig (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, 27) näher studirt, indem er die Produkte der Veränderung mittelst der jodometrischen Methode Bunsen's untersuchte.

Wenn reines kohlensaures Manganoxydul nach und nach bis 300° C. bei fortwährendem Luftwechsel erhitzt

wird, so verliert es zuletzt seine Kohlensäure vollständig und es besteht alsdann aus Mangansuperoxyd und Manganoxydul (3Mn und 5O $=$ 2$\ddot{Mn}$ und $\dot{Mn}$)*). Steigert man die Temperatur, so entwickelt sich Sauerstoff und bei schwacher Rothgluth bleibt $\dot{Mn}\dddot{Mn}$ zurück.

Die Bedingung für das Gelingen des Processes und die grössere Ausbeute an Superoxyd ist die Lockerheit des Pulvers, daher man dasselbe nie im Tiegel zusammendrücken darf.

Die fortschreitende Bildung des Superoxyds mit steigender Temperatur und zunehmender Zeitdauer des Erhitzens überhaupt zeigt nachstehende Uebersicht:

Temperatur. C.	Dauer der Erhitzung. Stunden.	Procent. Gehalt an $\ddot{Mn}$.
220°	2	37,26
240	1	53,59
240	2	57,22
240	3	60,12
250	1	54,68
250	2	61,58
250	3	63,15
260	1	56,04
260	2	63,32
360	3	65,39
270	1	58,21
270	2	64,87
270	2	66,36
270	3	69,98
280	1	64,35
280	2	67,54
280	3	72,50
290	1	66,83
290	2	67,89
290	3	72,80
300	1	68,76
300	2	71,43
300	3	73,91
300	3	72,96
300	3	73,14

*) Wenn der Verf. die Zersetzung des zu analysirenden Produkts statt mit Salzsäure allein, nicht etwa mit Salzsäure und Schwefelsäure vorgenommen hat, so liesse die Entwickelung von 2 Atomen *Chlor auch* die Formeln $\ddot{Mn}+\dot{Mn}$ zu. D. Red.

LXV.
Chemische Mittheilungen.

Von

Fr. Rochleder.

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissensch. Bd. XXIV.)

1. Ueber die gepaarten Kohlehydrate.

Die Zahl der Verbindungen, welche bei der Einwirng von Säuren, Alkalien oder Fermenten sich in mehrere odukte zerlegen, wovon eines Traubenzucker, Fruchtcker oder ein anderes Kohlehydrat ist, welches den ckerarten nahesteht, mehrt sich mit jedem Jahre. Da ın oft mit sehr kleinen Mengen solcher Substanzen zu ɔeiten genöthigt ist, war ich darauf hingewiesen ein ːrfahren ausfindig zu machen, welches erlaubt, auch die ːinsten Mengen von Traubenzucker oder Fruchtzucker gewinnen, welche bei der Spaltung einer Substanz entːhen.

Das Amygdalin war der erste Repräsentant dieser hlreichen Classe von Verbindungen. Liebig und Wöhr haben uns die Zersetzungsprodukte dieses Körpers nnen gelehrt. Sie bedienten sich zum Zerlegen des nygdalins, des Emulsin, welches dasselbe in Traubencker und Cyanbenzoyl spaltet, das weiter unter Aufhme von Wasser in Blausäure und Bittermandelöl zerlt. Später hat Wöhler die Spaltung des Amygdalins rch Salzsäure versucht. Die Spaltung geht hierbei nicht rein vor sich, wie bei der Wirkung von Emulsin. Möglh ist es, dass die Salzsäure zu concentrirt war. Die ıusäure zerfiel mit Salzsäure in Salmiak und Ameisenɔre, welche sich mit dem Bittermandelöl zu Mandelsäure reiniget, während aus dem Zucker braune, humusartige ɔdukte entstanden.

Indem Piria den Weg, welchen Liebig und Wöhler fgefunden hatten, bei der Untersuchung des Salicin ver-

folgte, entdeckte er, dass diese Substanz sich durch Emulsin in Zucker und Saligenin spaltet. Bei der Einwirkung von Säuren erhielt Piria statt Saligenin das unkrystallisirte Saliretin.

Das Phloridzin giebt keinen Zucker bei Einwirkung von Emulsin, es zerfällt aber bei Behandlung mit verdünnten Säuren in der Wärme in Zucker und Phloretin.

Das Verhalten des Phloridzin ist dem des Amygdalin gerade entgegengesetzt.

Das Aesculin zerfällt nach den Versuchen, die ich mit R. Schwarz darüber angestellt habe, ebenso leicht durch Emulsin, wie durch verdünnte Säuren in der Wärme in Aesculetin und Zucker. Der einzige Unterschied besteht darin, dass das Aesculetin, welches durch Emulsin erzeugt wird, blendend weiss ist, während das Aesculetin, welches bei der Einwirkung von Säuren entsteht, einen Stich ins Gelbe hat, der nicht entfernt werden kann. Das farblose Aesculetin wird an der Luft (in Folge ihres Ammoniakgehaltes) nach einiger Zeit fleischroth gefärbt, wie gewässertes Schwefelmangan.

Während die Zerlegung des Aesculin gleich gut mit Schwefelsäure wie mit Salzsäure bewerkstelligt werden kann, verhält sich das Saponin gegen diese beiden Säuren sehr verschieden. Durch Kochen mit mässig verdünnter Salzsäure gelatinirt eine concentrirte Saponinlösung in wenigen Minuten. Saponinlösung mit verdünnter Schwefelsäure dreimal 48 Stunden im Wasserbade erwärmt, scheidet einige Flocken ab; die Hauptmasse ist aber noch unzersetzt. Aehnlich dem Saponin verhalten sich die meisten ähnlichen Verbindungen in soweit, als die Zerlegung durch Salzsäure meist unendlich schneller und vollkommener vor sich geht, als die durch Schwefelsäure. Das folgende Verfahren ist desshalb auf die Anwendung der Salzsäure basirt.

Wird Amygdalin mit Barytwasser behandelt, so scheidet sich kein Zucker aus. Aesculin mit Barytwasser gekocht, giebt keinen Zucker. Dagegen liefert das Thujin, einer von den zwei gelben, krystallisirten Bestandtheilen der *Thuja occidentalis*, die Kawalier entdeckt und unter-

sucht hat, beim Kochen mit Barytwasser in einer Atmosphäre von Wasserstoff krystallisirten Zucker, während es mit Salzsäure oder Schwefelsäure nicht krystallisirbaren Zucker giebt. Das Ononin giebt nach Hlasiwetz bei der Behandlung mit Schwefelsäure Zucker, nicht aber bei der Behandlung mit einem Alkali. Es ergiebt sich aus diesen Beispielen, dass diese Verbindungen, ihrer Constitution nach verschieden sind.

In der Regel wende ich Salzsäure zur Spaltung an. Die Substanz wird in einen Kolben gegeben, mit Salzsäure übergossen, die so schwach genommen wird, als es angeht und im Wasserbade, oder wenn die Temperatur nicht ausreicht, in einem Chlorcalciumbade erhitzt. Die Luft im Kolben ist durch Kohlensäure ersetzt, der Kolben mit einem Liebig'schen Kühlapparat in Verbindung, um etwa entstehende flüchtige Produkte in einer Vorlage sammeln zu können. — Nach beendeter Zersetzung lässt man in Kohlensäuregas erkalten und sammelt ein etwa ausgeschiedenes Produkt auf einem Filter. Die Flüssigkeit enthält nun Zucker, wenn sich einer gebildet hat, aufgelöst, Salzsäure und bisweilen lösliche anderweitige Zersetzungsprodukte. Man versetzt diese Flüssigkeit mit kohlensaurem Bleioxyd so lange ein Aufbrausen stattfindet, setzt hierauf die Flüssigkeit sammt dem entstandenen Chlorblei auf ein Wasserbad und setzt Bleiweiss zu. Dieses muss chemisch rein, d. h. durch Fällen von basisch essigsaurem Bleioxyd mit Kohlensäuregas und Auswaschen bereitet sein. Durch das Bleiweiss entsteht ein basisches Bleisalz und die Flüssigkeit enthält sehr wenig von Chlorblei gelöst. Man bringt die Masse auf ein Filter und wäscht sie sorgfältig aus. Die abgelaufene Flüssigkeit wird mit phosphorsaurem Silberoxyd versetzt. Man stellt es dar durch Fällen des phosphorsauren Natron der Pharmacopöen mit salpetersaurem Silberoxyd. Es wird wohl ausgewaschen, in breiförmigem Zustande, feucht in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt, wie auch das vorhin erwähnte Bleiweiss. Sobald das phosphorsaure Silberoxyd in die Flüssigkeit kömmt, zersetzt es sich mit dem Chlorblei, es entsteht ein weisser Niederschlag von phos-

phorsaurem Bleioxyd und Chlorsilber. Man führt so lange fort in sehr kleinen Mengen Silbersalz einzutragen, bis man nach längerem Umrühren der Flüssigkeit bemerkt, dass der Niederschlag gelblich gefärbt bleibt. Man filtrirt die Flüssigkeit von dem Niederschlage ab und wäscht diesen aus. Die Flüssigkeit enthält etwas Silber. Man giebt eine kleine Menge von dem Bleiweiss hinein, erwärmt ganz kurze Zeit unter Umrühren auf dem Wasserbade. So wie die weisse Farbe des Bleiweisses anfängt ins Rehfarbe überzugehen, lässt man die Flüssigkeit mit dem Niederschlage unter fortwährendem Umrühren erkalten. Man filtrirt von dem Niederschlage ab, wäscht diesen aus, leitet Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit, um das wenige Bleioxyd, das sich gelöst hat, in der Zuckerlösung zu fällen, filtrirt vom Schwefelblei ab und wäscht es aus. Durch Verdunsten der Flüssigkeit erhält man farblosen Zucker, wenn einer bei der Zersetzung der Substanz gebildet worden war. Versuche mit Traubenzucker, zur Controle angestellt, zeigten, dass diese Methode mit Genauigkeit ausführbar ist. Dieses Verfahren lässt die Bildung von Zucker auch dann erkennen, wenn neben Zucker ein im Wasser lösliches Produkt entsteht, da beinahe alle Substanzen, die neben Zucker gebildet werden, mit Ausnahme einiger Säuren, wie Essigsäure, Ameisensäure u. s. w. von dem Bleiweiss bei der Digestion auf dem Wasserbade in unlösliche Bleiverbindungen übergeführt werden. Die Operationen sind von dem Neutralisiren der Salzsäure angefangen, in ein, zwei oder drei Stunden alle leicht auszuführen.

Wenn man eine Substanz zersetzt, die Menge des Zuckers nach der Methode von Fehling bestimmt, so ist es stets nöthig, die Menge des zweiten Produktes zur Controle zu bestimmen. Berechnet man die Menge des Kohlenstoffes im Zucker und die Menge des Kohlenstoffes in der andern Substanz und addirt sie zusammen, so fehlt häufig etwas vom Kohlenstoff der angewendeten Substanz.

Es ist meist eine flüchtige Säure, z. B. Essigsäure entstanden, die bei Substanzen von hohem Atomgewicht, wenn

sie nur ein Aequivalent davon geben, leicht übersehen werden könnte.

Die Flüssigkeit, die während dem Erwärmen der Substanz mit Salzsäure überdestillirt ist, wird mit Baryt oder kohlensaurem Baryt neutralisirt und zur Verhinderung einer Anwesenheit von zweifach kohlensaurem Baryt im Wasserbade erwärmt. Durch Krystallisation der durch Eindampfen concentrirten Flüssigkeit lässt sich viel Chlorbaryum entfernen. Den Rest schafft man durch vorsichtig zugetropftes schwefelsaures Silberoxyd hinweg. In der filtrirten Flüssigkeit sind dann die flüchtigen Substanzen leicht nachzuweisen. Statt schwefelsaurem Silberoxyd ist auch in manchen Fällen kohlensaures Silberoxyd anwendbar oder selbst vorzuziehen.

2. Ueber die Substitution des Wasserstoffes durch die Radikale der fetten Säuren.

In Wöhler's Laboratorium wurde vor längerer Zeit das Zerfallen des Athamantins in Oroselon und Valeriansäure beobachtet. Hlasiwetz fand, dass Ononin mit Baryt behandelt, Ameisensäure und eine krystallisirte Verbindung liefert. Diese Thatsachen schienen dafür zu sprechen, dass in der Natur Stoffe gebildet werden, die an der Stelle von Wasserstoff, Valeryl oder Formyl, kurz das Radikal einer fetten Säure enthalten. Cahours hat einige Verbindungen durch Einwirkung von Chloracetyl Gerhardt's auf organische Substanzen erzeugt, die an der Stelle von Wasserstoff Acetyl enthielten. Alle diese Versuche blieben bis jetzt vereinzelt stehen und erregten weniger als billig die Aufmerksamkeit der Chemiker. Die lohnenden Versuche von A. W. Hofmann über die Substitution des Wasserstoffes organischer Substanzen durch Methyl, Aethyl u. s. f. möchten Ursache sein, dass die meisten Substitutionsversuche mit Jodäthyl und Jodmethyl angestellt wurden, oder analogen Verbindungen, die ein Ersetzen des Wasserstoffes durch ein Aetherradikal zur Folge hatten. Bei meiner Untersuchung der Bestandtheile der verschiedenen Theile von *Aesculus Hippocastanum* kam ich zur Ueberzeugung, dass in den Pflanzen aus den schon vorhandenen

Bestandtheilen unter Aufnahme von Kohlensäure und Wasser und Ausscheidung von Sauerstoff complexere Produkte entstehen, indem Verbindungen gebildet werden, die Acetyl und ähnliche Radikale an der Stelle von Wasserstoff der ursprünglichen Substanz enthalten. Erst durch Substitution des Sauerstoffes in diesen Radikalen durch Wasserstoff entstehen Aethyl u. dergl. Verbindungen, Glieder einer homologen Reihe, zu deren Bildung es in der Mehrzahl der Fälle nicht einmal kommt.

Durch diese Erfahrungen ward die Wichtigkeit dieser Formyl-, Acetyl-, Butyryl- und Valeryl-Verbindungen in helles Licht gesetzt. Es musste möglich sein, eine Unzahl natürlich vorkommender Stoffe künstlich aus anderen Substanzen zu erzeugen, indem man sie mit den Chlorverbindungen der Radikale der fetten Säuren behandelte. Leider kann man kein Chlorformyl darstellen. Aber auch die Ansicht über die Zusammensetzung der Pflanzen einer und derselben Familie gewinnt damit eine einfache und merkwürdige Deutung.

Dumas, Laurent und Andere haben gezeigt, dass die Eigenschaften und Reactionen von vielen Körpern wenig verändert werden, wenn Chlor oder Brom an die Stelle von Wasserstoff in eine organische Substanz eingeführt werden. Dasselbe zeigt sich bei der Substitution von Wasserstoff durch die electro-negativen Radikale (Acetyl u. s. f.).

Aber auch die procentische Zusammensetzung der Körper erleidet dabei in manchen Fällen keine wesentliche Veränderung, z. B. wenn Acetyl an die Stelle von Wasserstoff in eine Verbindung eingeht.

Denken wir uns als Beispiel einen Körper von der Formel $C_{10}H_6O_5$ in dem ein, zwei oder drei Aequivalente von Wasserstoff durch Acetyl substituirt werden, so haben wir folgende procentische Zusammensetzung für diese Produkte:

C_{10} = 60	56,604		C_{14} = 84	56,757	
H_6 = 6	5,660		H_8 = 8	5,406	
O_5 = 40	37,736		O_7 = 56	37,837	
106	100,000		148	100,000	

C_{18} = 108	56,842		C_{22} = 132	56,897
H_{10} = 10	5,263		H_{12} = 12	5,172
O_9 = 72	37,895		O_{11} = 88	37,931
190	100,000		232	100,000

Die Differenz in der Zusammensetzung, welche durch Substitution von einem Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent Acetyl hervorgebracht wird, ist so gering, dass sie in die Fehler der Analyse fällt, **0,2** p. C. H und **0,15** p. C. C und **0,1** p. C. O ist der Unterschied in der Zusammensetzung.

Unter solchen Verhältnissen blieb nichts übrig, als die sogenannten Gerbsäuren der Rubiaceae und Ericineae in dieser Richtung zu untersuchen, da ähnliche Beziehungen zwischen ihnen aus mehreren Gründen vorauszusetzen waren. Die Resultate der begonnenen Arbeit werde ich bald der kais. Akademie vorzulegen im Stande sein. Die Bestimmung des Atomgewichtes von Substanzen, welche keine Fähigkeit haben bestimmte Salze zu bilden, durch Substitution von Fettsäure-Radikalen an die Stelle von Wasserstoff, ist ein grosser Vortheil. Da Chlor zu electronegativen Körpern wie Acetyl, Valeryl u. s. w. geringe Verwandtschaft besitzt, geht die Substitution viel leichter vor sich als bei Jodäthyl, Jodmethyl und ähnlichen Verbindungen. Die Untersuchung der organischen Körper in ihrem Verhalten gegen die Chlorverbindungen der Radikale der fetten Säuren, haben ich und Prof. Hlasiwetz uns zur Aufgabe gemacht. Er hat bereits aus Aesculetin ein Produkt dargestellt, das 3 Aeq. Acetyl an der Stelle von 3 Wasserstoffäquivalenten enthält, er hat 3 und 4 Aeq. Wasserstoff in der Gallussäure durch Acetyl substituirt. Es ist klar, dass die allgemein vorkommenden Bestandtheile der Pflanzen vor Allem in dieser Richtung der Untersuchung unterworfen werden mussten. Ich werde nächstens das Nähere über die Ergebnisse dieser Untersuchungen mittheilen, und hege die Ueberzeugung, dass der pflanzenphysiologische Theil der Chemie dadurch wesentlich gefördert wird.

3. Ueber Albumin.

Wird das Eiweiss der Hühnereier mit Salzsäure in einer Atmosphäre von Kohlensäure behandelt, so entwickelt sich etwas Schwefelwasserstoff, der leicht quantitativ bestimmt werden kann, Salmiak wird erzeugt und nebenbei drei Stoffe, wovon zwei in dem salzsäurehaltigen Wasser löslich sind, der dritte Körper aber nicht. Dieser Körper hat alle Eigenschaften des Chondrin und eine Zusammensetzung, die sehr wenig von den bis jetzt angestellten Analysen abweicht. Alle Reactionen des Chondrin finden sich bei diesem Körper wieder. Es gelingt also die Substanz der Knorpel aus dem Eiweiss zu erzeugen.

4. Ueber die Behandlung orga[illegible]ner Substanzen mit saurem chromsau[illegible] Kali.

Die Kaffeegerbsäure in concentrirter wässeriger Lösung mit einer Lösung von saurem chromsauren Kali vermischt, färbt sich dunkel und es scheiden sich gelatinöse Flocken ab, deren Menge vermehrt wird, wenn zur Flüssigkeit etwas verdünnte Essigsäure gesetzt wird. Das niederfallende Produkt ist braun, es entweicht kein flüchtiges Zersetzungsprodukt. Herr v. Payr hat diese Chromverbindung analysirt. Die im Vacuo getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

0,377 Substanz gaben 0,461 Kohlensäure und 0,145 Wasser. 0,534 Substanz hinterliessen 0,111 Chromoxyd von deutlich krystallinischem Aussehen.

Diese Resultate entsprechen folgender Formel:

				Berechn.	Gefund.
42	Aeq.	Kohlenstoff	= 252	33,72	33,34
30	„	Wasserstoff	= 30	4,01	4,27
39	„	Sauerstoff	= 312	41,75	41,61
2	„	Chromoxyd	= 153,408	20,52	20,78
			747,408	100,00	100,00

Da in dieser Verbindung 42 Kohlenstoff-Aequivalente auf 4 Aeq. Chrom enthalten sind, von dem ich es dahingestellt sein lasse, ob es als Chromoxyd in der Substanz enthalten ist, so scheint die Formel $C_{14}H_8O_7$ der Kaffeegerbsäure oder ein Multiplum derselben dadurch bestätigt.

Ich werde in kurzer Zeit die übrigen Versuche zur Feststellung der Formel dieser Säure mittheilen; hier mache ich nur noch auf die Einwirkung der Salpetersäure auf Kaffeegerbsäure aufmerksam. Concentrirte Salpetersäure zu einer concentrirten, wässerigen Lösung der Kaffeegerbsäure gesetzt, bewirkt eine so stürmische Gasentwickelung, dass die Masse aus dem Gefäss geschleudert werden kann. Bei Anwendung von verdünnterer Säure erhält man Oxalsäure frei von jeder Beimengung. Das Destillat enthält grosse Mengen Blausäure. Es wurde das Destillat auf Zusatz von salpetersaurer Silberlösung ganz erfüllt mit weissen Flocken. Ich habe den Niederschlag zum Ueberfluss analysirt. 0,4023 liessen 0,3432 Silber oder 80,3 p. C. Das Cyansilber fordert 80,6 p. C. Silber. Die Bildung von Blausäure bei der Einwirkung von Salpetersäure auf stickstofffreie Köper wurde schon längst beobachtet, z. B. bei ätherischen Oelen von Sobrero, aber es ist mir keine Substanz bekannt, die so auffallend grosse Mengen von Blausäure liefert, wie die Kaffeegerbsäure*).

5. Ueber Tropaeolum majus (Blätter).

Herr v. Payr hat einige Versuche mit *Tropaeolum majus* und zwar mit den Blättern dieser Pflanze angestellt.

---

*) Das Fett der Kaffeebohnen besteht aus einem flüssigen und festen Theile. In letzterem Theile habe ich in einiger Menge eine fette Säure gefunden, deren Zusammensetzung im Hydratzustande ganz nahe mit der Palmitinsäure übereinstimmte. Ebenso enthielt das Silbersalz dieselbe Menge Silber wie die Silberverbindung der Palmitinsäure. Dass auch andere feste fette Säuren diese Säure begleiten, geht schon daraus hervor, dass ich die Palmitinsäure durch öfteres Umkrystallisiren zu reinigen suchte. Eine solche leichter lösliche Säure gab die Zusammensetzung wie folgt. v. Payr fand in 0,236 Substanz 0,626 Kohlensäure und 0,258 Wasser, was nahe der Formel $C_{21}H_{21}O_4$ entspricht. Möglich ist es, dass auch diese Substanz ein Gemenge ist, es scheint mir ganz uninteressant, dieses weiter zu erörtern. Ich habe das hier nur erwähnt, weil Herr Stenhouse Zweifel in Beziehung auf meine Untersuchungen der Kaffeebohnen äussern zu müssen glaubte. Nächstens werde ich Gelegenheit haben, meine Zweifel an den Arbeiten des Herrn Stenhouse zu äussern.

Ein Theil der Blätter stammte von Pflanzen, die in Wien gewachsen waren, ein anderer Theil wurde mir von Dr. C. Jessen aus Eldena zugesendet. Beide enthielten eine ungemein grosse Menge einer krystallisirten Substanz, welche als Tropaeolsäure beschrieben wurde. Diese Substanz ist nichts als schwefelsaures Kali. Die Masse an schwefelsaurem Kali erinnert an das Vorkommen grosser Mengen von schwefelsaurem Natron in *Tamarix gallica*. Der wässerige Absud der Blätter ist schleimig und wird von Alkohol in Flocken gefällt. Diese Flocken sind nicht Pflanzenschleim, sondern ein Pectinkörper, wie eine Analyse dieser Substanz gezeigt hat.

6. Chinesische Gelbschoten.

Der Farbstoff der chinesischen Gelbschoten ist ein gepaartes Kohlehydrat nach den Versuchen, welche Herr Mayer damit angestellt hat. Das Kohlehydrat, welches bei der Einwirkung von Salzsäure ausgeschieden wird, ist krystallisirter Zucker. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist der Farbstoff der Gelbschoten identisch mit dem Farbstoffe des Safran, mit dem er alle Reactionen gemein hat. Der Farbstoff des Safran wurde von Quadrat analysirt; es scheint derselbe nicht vollkommen rein gewesen zu sein. So wenig die Ruberythrinsäure im Krapp färbt, so wenig färbt der Farbstoff der Gelbschoten echt. Das Zersetzungsprodukt färbt jedoch diese Stoffe schön goldgelb. Daraus erklärt sich das Misslingen der Färbeversuche mit Gelbschoten hier zu Lande, und die Verwendung dieses Materials zum Färben in China.

7. Ueber Saponin.

Bei der Untersuchung der Samen der Rosskastanie fand ich eine schöne krystallisirte farblose, silberglänzende Substanz, welche ein Hauptbestandtheil der Samen ist, insoferne die anderen nicht krystallisirten Bestandtheile der Samen damit in einer sehr einfachen Beziehung stehen. Diese Substanz ist eine gepaarte Verbindung, die durch Alkalien und Säuren Spaltungsprodukte giebt, die zur Chinovasäure in einem einfachen und merkwürdigen Ver-

hältnisse stehen. Es war dabei nöthig gew:rden, das Saponin und die Caïncasäure, welche dieselbe procentische Zusammensetzung hat, wie der Stoff aus den Samen der Rosskastanie, so wie die Chinovasäure nochmal in Arbeit zu nehmen. Herr v. Payr hat die Untersuchung des Saponin übernommen und daraus durch die Einwirkung von Kali eine schön krystallisirte Säure neben einer amorphen Substanz erhalten, welche letztere erst wieder durch Salzsäure in zwei Produkte zerfällt. Die gewissenhaften Versuche von Schnedermann finden ihre Bestätigung vollkommen, so wie auch alle Unsicherheit, welche weder ich mit Herrn Schwarz noch Herr Bolley durch seine mühsamen Versuche bannen konnten, vollkommen verschwindet.

LXVI.
Ueber die Phloretinsäure.

Von

Prof. Dr. H. Hlasiwetz in Innsbruck.

(Im Auszuge a. d. Sitzungsber. der kais. Akademie d. Wissensch. Bd. XXIV.)

In einer früheren Mittheilung habe ich erörtert*), wie das Phloretin, das Spaltungsprodukt des Phloridzins unter dem Einflusse eines Alkali's in eine Säure zerfällt, der ich den Namen Phloretinsäure gab, und einen dem Orcin sehr ähnlichen süssen Körper (Phloroglucin). Diese Zersetzung geht, ohne dass ein drittes Produkt gebildet wird, vor sich, und man hat in einer Gleichung ausgedrückt denselben Vorgang, wie wenn aus einem zusammengesetzten Aether der Alkohol und die Säure regenerirt werden.

---

*) Dies. Journ. 67. 105, 109.

In dem Folgenden will ich auf das Verhalten der Phloretinsäure, ausführlicher eingehen und zu zeigen versuchen, welchen Platz in dem System sie einzunehmen geeignet sei.

Die Phloretinsäure verhält sich wie ein Glied der homologen Reihe, in welche die Salicylsäure gehört.

In meinem ersten Bericht hatte ich für die Phloretinsäure die Formel ($C_{18}H_{10}O_5.HO$) gefunden, und sie als einbasisch betrachtet.

Beides bedarf einer Berichtigung. Die Säure hat ein Aequivalent Wasserstoff [illegible] in der Formel, und sättigt zwei Aequivalente bas[illegible] Meine früheren Analysen hatten einen höheren Wa[illegible]ff bei etwas zu niederem Kohlenstoffgehalt ergebe[illegible]ultate, die man bei der etwas schwer verbrennlichen [illegible]bstanz nur zu leicht erhält. Dies veranlasste mich [illegible]als, die Zersetzung nach der Liebig'schen Formel für [illegible]as Phloretin $C_{30}H_{15}O_{10}$ zu deuten, und ich liess mi[illegible]r bestimmen, einige Analysen, die besser als die ang[illegible]rten die richtige Zusammensetzung der Säure ausdrucken, zurückzulegen. Ich habe aber neuerdings eine Anzahl Verbrennungen ausgeführt, die über die Richtigkeit der Formel mit H_{10} keinen Zweifel lassen, und es stimmen damit auch die untersuchten Salze und alle anderen Zersetzungsprodukte, die ich noch beschreiben werde.

Die Formel des Phloretins aber ist entschieden $C_{30}H_{14}O_{10}$ und die Annahme Strecker's, der sich zuerst für diese entschied, die richtige. Was die Bibasicität der Säure angeht, so ist das Uebersehen derselben vielleicht verzeihlicher, wenn man sich erinnert, dass man die zweibasische Natur der Salicylsäure, die ihr am ähnlichsten ist, seit ihrer Entdeckung an bis vor wenigen Monaten verkannt hat, wo Piria auf dieselbe aufmerksam machte.

Als ich mich aber von der Richtigkeit der Formel $C_{18}H_{10}O_6$ für die Phloretinsäure überzeugt und nach neueren Versuchen die Vermuthung gefasst hatte, dass sie, statt in die Gruppe der Flechtensäuren, wie ich früher glaubte, vielmehr in die Reihe der Salicylsäure gehören möchte, war es mir natürlich sehr wichtig, die Analogien mit dieser

Säure in allen Hauptpunkten zu verfolgen, und ich glaube zeigen zu können, dass diese in der That vollkommen genug vorhanden sind, um über die Homologie mit derselben ein gegründetes Urtheil zu gestatten.

Der Vollständigkeit willen will ich vorerst noch auf einiges zurückkommen, was ich früher von ihr mitgetheilt habe, dann die analytischen Resultate und die ihrer Salze folgen lassen, und endlich die neuen Produkte beschreiben, die ich dargestellt und untersucht habe.

Was zunächst die Darstellung der Säure angeht, so habe ich noch immer das früher beschriebene Verfahren für das zweckmässigste befunden.

Die dort angegebene Menge Kali ist zu hoch, wenn es sich blos um die Zersetzung des Phloretins handelt; die Hälfte würde genügen, um beim blossen Kochen diese herbeizuführen; allein nimmt man diesen Ueberschuss von Kali nicht, so ist es fast unmöglich, die beiden Körper Phloretinsäure und Phloroglucin von einander zu trennen.

Es reicht dann das Kali nicht aus, um auch mit dem Phloroglucin eine (in Alkohol unlösliche) Verbindung zu bilden, und beim nachherigen Auskochen der Masse mit Weingeist löst dieser eine grosse Menge des letzteren auf, die bei den fast ganz gleichen Löslichkeitsverhältnissen der beiden Substanzen in Wasser, Alkohol und Aether immer mit heraus krystallisirt und nur sehr mühsam (am besten noch so, dass man die Säure durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt in das Barytsalz verwandelt, wo dann zuerst das Phloroglucin der grössten Menge nach auskrystallisirt) davon getrennt werden kann.

Die alkoholische Flüssigkeit von dem Auskochen der ganzen Kalimasse ist zunächst immer trübe. Es ist nothwendig sie vor dem Fällen mit Aether ganz klären zu lassen, was durch ruhiges Stehen in einigen Stunden geschieht. Dann haben sich rothbraune Tropfen am Boden des Gefässes gesammelt, von denen man abgiesst. Sie sind noch Phloroglucin-Kaliverbindung und ihre Lösung wird mit den ausgekochten Kalirückständen verarbeitet.

Man fällt dann mit Aether und zersetzt, wie angegeben, das herausgefallene phloretinsaure Kali mit Salzsäure. Hiezu ist viel Salzsäure nothwendig, und die stark saure Reaktion auf Lackmus tritt viel früher ein, als die nöthige Menge Salzsäure verbraucht ist.

So wie das Salz zersetzt ist, fällt auch alsbald die Säure in Krystallen heraus, und hat die Krystallisation begonnen, so schreitet sie so rasch vor, dass nach einer Viertelstunde fast alle Säure vorhanden und die Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallen geworden ist.

Es ist daher gut, wenigstens so viel Salzsäure zuzusetzen, bis sich die Krystallisation einstellt, und selbst dann noch einen Ueberschuss zu geben, der nie schadet, denn man erhält sonst leicht einen Rückhalt von saurem phloretinsauren Kali in der Säure. Die Säure wird zwischen Linnen abgepresst und mit Thierkohle gereinigt; sie lässt sich leicht entfärben, und hat namentlich aus Wasser ein sehr grosses Krystallisationsbestreben.

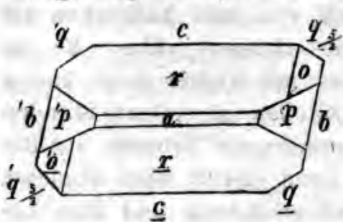
Sie theilt in dieser Beziehung die Eigenschaft der Salycilsäure (und Anissäure), ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem sehr leicht löslich, am löslichsten in Alkohol und Aether, und krystallisirt aus letzterer Lösung in sehr schönen, grossen Krystallen.

Herr Dr. Grailich hatte die Güte, mir darüber das Folgende mitzutheilen:

„Die Krystalle, welche aus der ätherischen Lösung erhalten wurden, sind monoklinoëdrisch. Es verhält sich Klinodiagonale b, Orthodiagonale a, schiefe Axe c, wie

$$b : a : c = 1 : 0,4047 : 0,3577$$

Steigerung von $b/c = A = 74^0\ 13'$. Vorherrschend ist die Zone parallel der Orthodiagonale: Die Säulen sind überall in der Richtung dieser Axe verlängert, so dass ein Schnitt senkrecht auf die Längenrichtung, parallel der Symmetrieebene (klinodiagonalen Ebene) entfällt, eine Bildung, die bei monoklinoëdrischen Formen *nicht zu* häufig auftritt und wegen der jederzeit unvoll-



ständigen Ausbildung der orthodiagonalen Enden die Orientirung erschwert. Die Zone setzt sich zusammen aus einem Orthopinakoid *b*, der Schiefendfläche *c*, einem vorderen Hemidoma *q*, einem hinteren Hemidoma $q^5/_2$. Die Enden sind gewöhnlich vorherrschend durch die hintere Hemipyramide *o* und das Doma *r* gebildet, doch finden sich an manchen Krystallen (und dann meist mit gänzlichem Zurückdrängen von einer oder der andern Fläche *r*) die Flächen des Prisma *p* und (stets sehr untergeordnet, und unter 9 Krystallen nur an 2 Stücken) auch die Flächen des Klinopinakoides *a* entwickelt. Die Zeichen der einzelnen Flächensysteme sind:

$$o(111)\,p\,(110)\,q(011)\,q\,{}^5/_2\,q\,(0\bar{5}2)\,r\,(101)\,a\,(100)\,b\,(010)\,c\,(001)$$

Gemessen wurden 23 Kanten, die meisten davon an mehreren, die Kanten der Zone *b c* an allen vorhandenen Krystallen. Die wichtigsten derselben sind:

		Berechnet.	Gemessen.
$'bc$	=	—	74° 13′
$'b'q$	=	—	41° 9′
$'b'q^5/_2$	=	36° 41′	36° — 37°
$'pp$	=	44° 4′	43° — 44°
rc	=	65° 45′	65° 40′
co	=	60° 52′	60° 50′
op	=	23° 17′	23° 23′
ac	=	90°	90° 2′

Die Winkel sind die Supplemente der Kanten.

Die Flächen spiegeln unvollkommen. Die Krystalle, welche aus der wässerigen Lösung erhalten wurden, spiegeln nicht.

Die optischen Axen liegen in der Symmetrieebene wie bei Gyps; die Orthodiagonale ist daher zugleich Richtung der mittleren Elasticitätsaxe für alle Farben."

Ich stelle nun die Analysen der Phloretinsäure, ältere und neuere zusammen, die der gegebenen Formel ganz entsprechen. Fast jede derselben ist mit Substanz von verschiedener Bereitung ausgeführt.

I. 0,285 Gr. Substanz gaben 0,680 Gr. Kohlensäure und 0,155 Gr. Wasser.

II. 0,261 Gr. Substanz gaben 0,620 Gr. Kohlensäure und 0,146 Gr. Wasser.

III. 0,230 Gr. Substanz gaben 0,548 Gr. Kohlensäure und 0,128 Gr. Wasser.

IV. 0,289 Gr. Substanz gaben 0,691 Gr. Kohlensäure und 0,163 Gr. Wasser.

V. 0,316 Gr. Substanz gaben 0,755 Gr. Kohlensäure und 0,1815 Gr. Wasser.

VI. 0,243 Gr. Substanz gaben 0,137 Gr. Wasser.

VII. 0,300 Gr. Substanz gaben 0,7153 Gr. Kohlensäure und 0,1702 Gr. Wasser.

VIII. 0,176 Gr. Substanz gaben 0,418 Gr. Kohlensäure und 0,102 Gr. [illegible]

In 100 The[illegible]:

			I.	[illegible]	[illegible]	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C_{18}	108	65,06	65,07	[illegible]	[illegible]	65,05	64,84	—	65,00	64,77
H_{10}	10	6,02	6,04	[illegible]	[illegible]	6,23	6,37	6,26	6,30	6,42
O_6	48	29,92	—	[illegible]	[illegible]	—	—	—	—	—
	166	100,00								

Phlor[illegible] Salze.

[illegible] 100°.*)

		Berechn.	Gefund.
Kalisalz.*)	C_{18}	52,94	52,36
	H_9	4,51	4,91
	O_5	19,52	—
	KO	23,03	22,74

		Berechn.	Gefund.
**Natronsalz.*	C_{18}	57,44	—
	H_9	4,73	—
	O_5	21,27	—
	NaO	16,48	16,15

*) Die mit * sind die früher schon analysirten, jetzt mit der Formel $C_{18}H_{10}O_6$ verglichen.

**) Der elektrische Strom zerlegt eine concentrirte Lösung des Kalisalzes in seine Bestandtheile. Man findet, wenn die Zersetzung in der Weise ausgeführt wird, wie Kolbe bei essigsauren und anderen Salzen verfuhr, an der Platinelektrode eine reichliche Ausscheidung von gross entwickelten Krystallen der Säure, am Kupfer[illegible]immt die Flüssigkeit, indem sie ihr Volum vergrössert, eine alkalische Reaction an. Die Säure gab umkrystallisirt die [illegible], die in der Analyse V. aufgeführt sind.

		Berechn.	Gefund.	
* *Barytsalz.*	C_{18}	46,02	45,08	—
	H_9	3,85	4,14	—
	O_5	17,77	—	—
	BaO	32,36	32,27	32,36

		Berechn.	Gefund.
* *Zinksalz.*	C_{18}	54,68	54,47
	H_9	4,55	5,04
	O_5	18,2	—
	ZnO	20,5	—

		Berechn.	Gefunden. I.	II.
* *Silbersalz.* *)	C_{18}	39,56	38,67	39,11
	H_9	3,30	3,82	3,33
	O_5	14,65	—	—
	AgO	42,49	42,78	—

Kupfersalz. Eine Lösung des sauren Barytsalzes wurde it essigsaurem Kupferoxyd zersetzt. Es entstand sogleich n voluminöser, grüner Niederschlag, der mit viel Wasser ısgekocht wurde. Beim Abdampfen krystallisirte das Salz prächtig smaragdgrünen Prismen. Es kann, um die ösung des Niederschlages zu beschleunigen, etwas Essig- ıure zugesetzt werden.

Das einmal krystallisirte Salz ist in Wasser, selbst in edendem schwierig löslich, eben so wenig löst Alkohol. agegen löst es Aether vollständig.

Es entlässt bei 100° sein Krystallwasser (Aequiv. be- chnet 8,38, gefunden 8,56).

I. 0,288 Gr. Substanz gaben 0,580 Gr. Kohlensäure ıd 0,127 Gr Wasser.

II. 0,312 Gr. Substanz gaben 0,064 Gr. Kupferoxyd.

		Berechn.	Gefund.
C_{18}	10,8	34,91	34,88
H_9	9	4,57	4,89
O_5	40	18,34	—
CuO	39,7	20,18	20,51
	196,7	100,00	

*) Das Silbersalz zersetzt sich sehr leicht und schwärzt sich. e geringe Uebereinstimmung zwischen Theorie und Rechnung in I. hrt daher. Es wurde jetzt das Salz nochmals dargestellt, die Ana- se ist von neuer Bereitung. 0,297 gaben 0,426 CO_2 und 0,089 HO.

b) *Neutrale Salze.*

Barytsalz. Dieses Salz entsteht ganz in derselben Weise wie das neutrale Barytsalz der Salicylsäure. Aus einer concentrirten Lösung des sauren Salzes fällt in der Siedhitze auf Zusatz von sehr concentrirtem Barytwasser ein voluminöser Niederschlag heraus, der schnell abgepresst und aus wenig siedendem Wasser umkrystallisirt wird. Meistens erhält man das Salz in warzenförmigen Krystallgruppen. Die Lösung reagirt alkalisch und wird durch Kohlensäure zersetzt. Das Salz entlässt schwierig sein Krystallwasser. Bei 100° getrocknet gab es Zahlen, die noch auf einen Gehalt von 5 Aequivalenten schliessen lassen.

Bei 100°:

I. 0,466 Gr. Substanz gaben 0,540 Kohlensäure und 0,157 Gr. Wasser.

II. 0,4206 Gr. Substanz gaben 0,147 Gr. Wasser.

III. 0,4044 Gr. Substanz gaben 0,271 Gr. schwefelsauren Baryt.

IV. 0,2842 Gr. Substanz gaben 0,192 Gr. schwefelsauren Baryt.

V. 0,862 Gr. Substanz gaben 0,582 Gr. schwefelsauren Baryt.

	$C_{18}H_8O_4 . BaO, Aq.$	I.	II.	III.	IV.	V.
C	31,19	31,60	—	—	—	—
H	3,75	3,74	3,88	—	—	—
BaO	44,25	—	—	44,03	44,39	44,36

Bei 100° *getrocknet* ($C_{18}H_9O_5[BaO]_2$).

I. 0,329 Gr. Substanz gaben 0,415 Gr. Kohlensäure und 0,089 Gr. Wasser.

II. 0,412 Gr. Substanz gaben 0,311 Gr. schwefelsauren Baryt.

III. 0,313 Gr. Substanz gaben 0,263 Gr. schwefelsauren Baryt.

	Berechn.	Gefund.	
C	34,81	34,40	
H	2,90	3,00	
BaO	49,40	49,60	49,54

Kalksalz. Zersetzt man eine concentrirte Lösung des sauren Kalksalzes mit einer Lösung von Zuckerkalk, so

entsteht, sobald die Lösung alkalisch zu werden beginnt, ein Niederschlag von neutralem Salz. Mit Wasser erhitzt, filtrirt und unter der Luftpumpe eingedampft, krystallisirt dasselbe in weichen glänzenden Blättchen. Es wird durch Kohlensäure zersetzt und reagirt alkalisch.

Zinksalz. Ein neutrales Zinksalz scheint sich bei der Zersetzung der Phloretinsäure mit überschüssigem kohlensauren Zinkoxyd in der Siedhitze zu bilden. In Lösung geht das saure Salz, welches schnell beim Erkalten krystallisirt, imRückstand bleibt ein grosser Theil der angewandten Säure mit dem Zinkoxyd verbunden.

Kupfersalz. Das saure Kupfersalz löst sich in Aether ziemlich leicht mit intensiv smaragdgrüner Farbe auf. Erwärmt man eine solche Lösung anhaltend oder lässt sie einige Zeit sieden, so scheiden sich bald sehr schöne, glänzende, blaugrüne Flitter aus, die der Flüssigkeit ein schillerndes Aussehen geben. Sie sind das neutrale Salz. Sie wurden abfiltrirt und mit Aether gewaschen. Sie sind in Alkohol und Aether fast gar nicht löslich. Wasser löst sie ein wenig in der Hitze. Sie wurden anfänglich bei 100° getrocknet, scheinen aber bei dieser Temperatur noch 2 Aq. zurückzuhalten.

0,2258 Grm. Substanz gaben 0,074 Grm. Kupferoxyd = 31,95 p. C.

0,156 Grm. Substanz gaben 0,050 Grm. Kupferoxyd = 32,0 p. C.

Die Formel $C_{18}H_{8}O_{4}.2CuO + Aq.$ verlangt: 32,29 p. C. CuO.

Bei 120° getrocknet wurde gefunden:

0,2658 Grm. Substanz gaben 0,444 Grm. Kohlensäure und 0,100 Grm. Wasser.

	$C_{18}H_{9}O_{5}2CuO.$	Versuch.
C	45,68	45,51
H	3,80	4,10

Bleisalz. Wenn man eine Lösung von Phloretinsäure mit kohlensaurem Bleioxyd sättigt, filtrirt und die heisse Lösung mit basisch essigsaurem Bleioxyd versetzt, so fällt ein schwerer voluminöser weisser Niederschlag heraus, der schnell abfiltrirt und ausgewaschen werden muss Er

entspricht bei 120° getrocknet ziemlich der Formel: $C_{18}H_9O_5\,2PbO$, zersetzt sich übrigens schon beim Waschen ein wenig, und hat überhaupt je nach der Art der Bereitung eine wechselnde Zusammensetzung.

I. 0,3386 Grm. Substanz gaben 0,336 Grm. Kohlensäure und 0,081 Grm. Wasser.

II. 0,341 Grm. Substanz gaben 0,348 Grm. Kohlensäure und 0,089 Grm. Wasser.

III. 0,3596 Grm. Substanz gaben 0,2096 Bleioxyd.

IV. 0,331 „ „ „ 0,183 „

	$C_{18}H_9O_5.2PbO$.	I u. III.	II. u. IV.
C	28,39	27,00	27,53
H	2,37	2,95	2,89
PbO	58,72	58,28	58,30

Erzeugt man das Salz in der Kälte, so ist es reicher an Bleioxyd, und entspricht nahezu der Formel: $C_{18}H_9O_5.3PbO + HO$.

Phloretinsaures Aethyloxyd.

Die Darstellung phloretinsaurer Aether gelingt ohne Schwierigkeit durch Zersetzung der Jodverbindung des Aetherradikals mit einem phloretinsauren Salz. Der Versuch wurde mit dem Silbersalz und dem Kalisalz ausgeführt. Erhält man phloretinsaures Kali mit etwas Weingeist und einem Ueberschuss von Jodäthyl in einer verschlossenen Röhre durch einige Stunden in der Temperatur des siedenden Wassers, so findet man dann, während sich im Anfange des Erhitzens alles gleichförmig gelöst hatte, fast alles Kali als Jodkalium in Krystallen ausgeschieden.

Die etwas gelbliche Flüssigkeit wurde im Wasserbade zunächst von dem überschüssigen Jodäthyl und Alkohol befreit, und der Rückstand dann im Oelbade erhitzt. Als die Temperatur 200° erreicht hatte ging nichts mehr fort, und das Uebrige konnte auf 250° erhitzt werden, ohne zu sieden. Es wurde über freiem Feuer abgezogen, das Destillat mit Silber geschüttelt und rectificirt. Anfänglich war es bei 230—240° im Oelbade erhalten worden, um jeden Rest von Nebenbestandtheilen zu entfernen. Es kam auch bei 265° noch nicht in's Sieden und wurde

endlich wieder mit der Weingeistlampe erhitzt und übergezogen.

Dieses Rectificat ist reiner, phloretinsaurer Aether, farblos, dickflüssig, von schwachem Geruch und kratzendem Geschmack. Sein Siedepunkt liegt über 265°. Er lässt sich nicht anzünden, macht auf Papier einen Fettfleck, verbreitet auf Platin erhitzt einen reizenden Dampf, Alkohol und Aether lösen ihn auf, Wasser scheidet ihn dann wieder ab.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $\left.\begin{matrix}C_{18}H_9O_5\\C_4H_5O\end{matrix}\right\}$.

Die Verbrennung wurde im Sauerstoffstrome ausgeführt.

0,2673 Grm. Substanz gaben 0,668 Grm. Kohlensäure und 0,182 Grm. Wasser.

		Berechn.	Gefund.
C_{22}	132	68,04	68,15
H_{14}	14	7,22	7,55
O_6	48	25,74	—
	194	100,00	

Es schien mir von Interesse, die optischen Eigenschaften dieses Aethers mit dem Aether der Salicylsäure vergleichen zu können. Ich stellte den salicylsauren Aether nach der oben angegebenen Methode dar, und Herr Dr. Grailich war so gefällig, auch diese Untersuchung auszuführen.

Ich verdanke ihm folgende Angaben:

„Die beiden Aether wurden im Hohlprisma auf ihr Brechungsvermögen und ihre Dispersion untersucht."

Ich bediente mich, wie stets im Winter, eines Lampenlichtes und der Absorptionslinien des salpetrigsauren Gases.

Da es nicht wohl möglich ist, hier diese Linien anzuführen, ehe eine genaue Untersuchung dieses Spectrums veröffentlicht ist (weil dort erst die Vergleichungspunkte mit dem Sonnenspectrum gegeben werden), so begnüge ich mich Farbengrenzen anzugeben. Die Flüssigkeiten wurden weder erwärmt noch sonst verdünnt, sondern in dem dickflüssigen Zustande untersucht.

Phloretinsaures Aethyloxyd.

Brechende Kante des Prisma = 44° 42'.

Einfallswinkel = 29° 53'.

	Ablenkung.	Brechungsexponent.
Grenze des Roth	= 25° 40′	
Roth — gelb	= 26° 2′	1,5191
Gelb — grün	= 26° 8′	1,5211
Mitte Grün	= 26° 21′	1,5248
Grün — blau	= 26° 28′	1,5278
Violett	= 26° 56′	1,536

Salicylsaures Aethyloxyd.

Brechende Kante des Prisma = 44° 42′.
Einfallswinkel = 35° 35′.

	Ablenkung.	Brechungsexponent.
Grenze des Roth	= 25° 30′	
Roth — gelb	= 25° 56′	1,5194
Gelb — grün	= 26° 15′	1,5260
Grün — blau	= 26° 48′	1,5367
Violett	= 27° 35′	1,550

Es ist merkwürdig, dass für einen Strahl im Orange beide Flüssigkeiten dasselbe Brechungsvermögen besitzen; im Ganzen ist aber das Dispersionsvermögen der salicylsauren Verbindung viel grösser, als das des phloretinsauren Aethyloxyds.

Binitrophloretinsaures Aethyloxyd.

$$\left.\begin{array}{l} C_{18}H_7(NO_4)_2O_5 \\ C_4H_5O \end{array}\right\}.$$

Bringt man den phloretinsauren Aether mit Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke zusammen, so verwandelt er sich ohne stürmische Reaction in ein goldgelbes Oel, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, entstehen lichtgelbe, etwas bittere, in Alkohol und Aether leicht, sehr wenig in kaltem Wasser lösliche Krystalle.

0,200 Grm. Substanz gaben 0,343 Grm. Kohlensäure und 0,089 Grm. Wasser.

0,164 Gr. Substanz gaben 15 C. C. Stickstoff bei 14° und 683 Mm.

	Rechnung.	Versuch.
C	46,44	46,76
H	4,22	4,92
N	9,87	9,62

Der Ueberschuss in der Wasserstoffbestimmung rührt von einem Versehen her. Die Substanz ist sehr leicht schmelzbar, uud es war versäumt worden, das chromsaure Bleioxyd zuvor zu erhitzen.

Phloretinsaures Amyloxyd.

$$\left.\begin{matrix} C_{18}H_9O_5 \\ C_{10}H_{11}O \end{matrix}\right\}.$$

Jodamyl und eine sehr concentrirte alkoholische Lösung von phloretinsaurem Kali wurde ebenso behandelt, wie bei der Darstellung von der Aethylverbindung. Die Flüssigkeit wurde im Oelbade lange Zeit im Sieden erhalten. Die Zersetzung geht etwas langsamer, aber ebenso vollständig vor sich, wie bei der vorigen.

Nach dem Erkalten war der grösste Theil des Jodkaliums auskrystallisirt, die Flüssigkeit wurde abgegossen und abdestillirt.

Dabei schied sich noch Jodkalium aus, und endlich hinterblieb, als bei 140° nichts mehr überging, eine schwere, dickflüssige Flüssigkeit. Der Inhalt der Retorte wurde mit warmem Wasser behandelt, das Jodkalium so ausgewaschen und der Aether als noch gefärbte, schwere, ölige Masse ausgeschieden. Die letzten Reste Wasser wurden durch Erhitzen verjagt, eine kleine Menge Jod mit Silber entfernt, und als er längere Zeit bei 140° ohne mehr etwas abzudunsten erhalten worden war, wurde höher erhitzt und endlich über freiem Feuer abdestillirt. Die Rectification dieses Aethers ist wegen des sehr hohen Siedepunktes, der über 290° liegt, eine sehr mühsame Operation und muss wegen des sehr schnellen Condensirens und Zurückfliessens in einer gebogenen, sehr geneigten Röhre ausgeführt worden. Das Uebergegangene ist farblos, sehr dickflüssig, riecht schwach, etwas ranzig, schmeckt scharf und kratzend und macht Fettflecken. Die Löslichkeitsverhältnisse sind wie bei der Aethylverbindung.

0,210 Grm. Substanz gaben 0,550 Grm. Kohlensäure und 0,160 Grm. Wasser (Verbrennung mit Sauerstoff).

	Rechnung.	Versuch.
C	71,18	71,42
H	8,47	8,43

Der phloretinsaure Amyläther giebt eine krystallisirte Nitroverbindung, die in ihren Eigenschaften mit der des Aethyläthers ganz übereinkommt.

Binitrophloretinsäure.

A. Concentrirte Salpetersäure wirkt heftig auf Phloretinsäure ein. Giesst man die Salpetersäure auf die Phloretinsäure, so entwickeln sich sofort rothe Dämpfe und unter Schäumen und Erwärmung löst sich die Säure zu einer rothen Flüssigkeit.

Nach dem Erkalten füllt sich diese mit gelben, körnigen Krystallen. Die [illegible] zur Zersetzung nöthigen Salpetersäure [illegible] hat aber Verlust an dem neuen Produ[illegible] Einwirkung nicht durch Abkühlen [illegible] von Oxalsäure ist dann nicht zu vermeiden.

Die Krystalle sind gelb, [illegible]rden zuerst auf einem porösen Stein, [illegible]n mit kaltem Wasser von anhängender [illegible]rauf aus heissem Wasser und endlich aus [illegible]ystallisirt. Kaltes Wasser löst sehr wenig, aber selbst kleine Mengen färben es schon gelb. Heisses Wasser löst die Substanz vollkommen, und sehr schnell schiesst sie beim Erkalten in glänzenden Krystallen wieder an. Alkohol löst reichlicher als Wasser und daraus werden sie als Prismen wieder erhalten. Ihre Farbe ist licht citronengelb. Alkalien lösen sie sehr leicht, und die Lösung ist intensiv gelbroth. Sie schmelzen auf Platin und verbrennen mit russender Flamme ohne Rückstand. Sie verpuffen nicht. In der Röhre erhitzt geben sie ein öliges braunes Destillat und einen gelben Rauch. Ihr Geschmack ist anfangs unbedeutend, hinten nach schwach bitter. Sie färben organische Substanzen so intensiv wie Pikrinsäure. Sie erleiden bei 100° keinen Gewichtsverlust, und ihre Analyse ergiebt die Formel:

$$\left.\begin{matrix}C_{18}H_7(NO_4)_2O_5\\ HO\end{matrix}\right\}.$$

I. 0,3012 Grm. Substanz gaben 0,4621 Grm. Kohlensäure und 0,096 Grm. Wasser.

II. 0,298 Grm. Substanz gaben 0,4457 Grm. Kohlensäure und 0,090 Grm. Wasser.

III. 0,3050 Grm. Substanz gaben 29 C. C. Stickstoff :i 10° und 717 Mm.

IV. 0,2545 Grm. Substanz gaben 26,5 C. C. Stickstoff :i 10° und 703,8 Mm.

	Berechnet.		I.	II.	III.	IV.
C_{18}	108	42,18	41,84	42,00	—	—
H_8	8	3,12	3,56	3,35	—	—
N_2	28	10,93	—	—	10,69	11,20
O_{14}	112	43,77	—	—	—	—
	256	100,00				

Die binitrophloretinsauren Salze können erhalten erden durch Sättigen der wässerigen Lösung der Säure it den kohlensauren Basen, oder durch Zersetzung con-:ntrirter Lösungen des Ammoniaksalzes und eines Salzes :r damit zu verbindenden Basis. Sie verpuffen beim rhitzen.

Das *Kalisalz* krystallisirt in tief orangerothen Prismen. s wird am besten aus verdünntem Alkohol umkrystalli-rt, in welchem es weniger löslich ist als in Wasser. Beim eiwilligen Verdunsten einer Lösung nehmen die Efflores-:nzen eine hochrothe Farbe an, und reflectiren das :cht grün.

Bei 120° getrocknet. Zur Kalibestimmung wurde das ılz, um die Verpuffung zu verhüten, mit weingeistiger ›sung von Schwefelsäure betropft.

I. 0,220 Gr. Substanz gaben 0,114 Gr. schwefelsaures ali.

II. 0,2986 Gr. Substanz gaben 0,1556 Gr. schwefel-ures Kali.

	Rechnung.	Versuch.	
$C_{18}H_6(NO_4)_2O_4$	71,68	—	—
2KO	28,32	28,00	28,18
	100,00		

Barytsalz. Erhalten durch Sättigen der Säurelösung it kohlensaurem Baryt in der Hitze. Bequemer durch :rmischen einer gesättigten Lösung von Chlorbaryum it einer durch Ammoniak neutralisirten Säurelösung.

Schwer löslich in kaltem Wasser; bildet orangegelbe ıdeln. Es wurde bemerkt, dass das anfangs gelbe Salz im langen Liegen seine Farbe in ein höheres Roth

verwandelte. Die Barytbestimmung wurde so ausgeführt, wie vorhin die Kalkbestimmung. Bei 120° getrocknet:

I. 0,306 Grm. Substanz gaben 0,119 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,255 Grm. Substanz gaben 0,149 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Rechnung.	Versuch.	
$C_{18}H_{8}$ [illegible]	64,86	—	—
2BaO	35,14	38,28	38,39
	100,00		

Das *Kalksalz*, so dargestellt wie das Barytsalz, bildet gelbe Nadeln.

Das *Bleisalz*, aus Bleizucker und Ammoniaksalz erhalten, ist ein hochrother Niederschlag. Er besteht, unter dem Mikroskop betrachtet, aus linienförmig an einander gereihten Körnern.

Das *Silbersalz* ist ein rother Niederschlag, der beim Stehen krystallinisch wird.

Das *Kupfersalz* ist ein gelber Niederschlag.

Quecksilberchlorid: Sublimatlösung giebt mit der ammoniakalischen Lösung der Nitrosäure eine chromgelbe, anfänglich amorphe Fällung, die schnell krystallinisch wird; ein Ueberschuss von Quecksilberchlorid entfärbt, und macht den Niederschlag verschwinden.

Essigsaures Zinkoxyd und die Lösung des Ammoniaksalzes geben einen schöngelben, amorphen Niederschlag.

Zinnchlorür fällt anfangs gelblich, dann entfärbt es die Lösung.

Eisenchlorid giebt mit einer Lösung der Säure lichtbraune Flocken.

B. Löst man Phloretinsäure in Wasser, und setzt zur warmen Lösung tropfenweise Salpetersäure, so hat ein Aufbrausen Statt, und es entwickelt sich etwas Untersalpetersäure. Gleichzeitig färbt sich die Flüssigkeit, und es scheiden sich braune, harzige Tropfen aus. Setzt man das Erwärmen unter Zugabe von wenig Salpetersäure fort, so verschwinden die letzteren nach und nach, und nach kurzer Zeit erfüllt sich die Flüssigkeit mit gelben Krystallen. Sie zeigen die Löslichkeits-Verhältnisse der Bini-

phloretinsäure, allein sie erscheinen nicht wie diese in · Form lichtgelber Prismen, sondern (besonders aus Al- ıol krystallisirt) als dunkelgoldgelbe Blätter und Schuppen ı starkem Glanz und grosser Schönheit.

Diese im Aeussern so sehr abweichende Verbindung hat rkwürdiger Weise dieselbe Zusammensetzung wie die ·ige, und kann als eine isomere Modification betrachtet rden. Bei 100° getrocknet gaben:

I. 0,223 Grm. Substanz 0,349 Grm. Kohlensäure und 64 Grm. Wasser.

II. 0,497 Grm. Substanz 0,777 Grm. Kohlensäure und 596 Grm. Wasser.

III. 0,3036 Grm. Substanz 30 C. C. Stickstoff bei 12° d 710,6 Mm.

IV. 0,221 Grm. Substanz 23,5 C. C. Stickstoff bei 10° d 693 Mm.

$C_{18}H_8N_2O_{14}$	I.	II.	III.	IV.
C 42,18	42,68	42,63	—	—
H 3,12	3,18	3,56	—	—
N 10,93		-	10,91	10,91

(Ich kann nicht angeben, welchem Grunde der höhere hlenstoffgehalt zuzuschreiben ist. Die Substanz zeigte e Anzeichen völliger Reinheit. Vielleicht enthielt sie er trotzdem noch eine Spur einer niedriger nitrirten rbindung).

Die Salze der Alkalien und Erden dieser Säure lassen ihren Löslichkeits-Verhältnissen einen Unterschied von nicht verkennen. Die Ammoniaksalz-Lösung von A rd sogleich krystallinisch gefällt von Chlorbaryum, Chlor- lcium.

Die Salze dieser Basen von B sind nur zu erhalten rch Sättigen der Säure mit den Basenhydraten oder ihren hlensauren Verbindungen.

Das Ammoniaksalz giebt in Lösung Niederschläge mit:

schwefelsaurem Kupferoxyd	gelb,
salpetersaurem Silberoxyd	roth,
essigsaurem Bleioxyd	roth,
essigsaurem Zinkoxyd	orange,
Chlorquecksilber	röthlich.

Die meisten dieser Niederschläge werden mit der Zeit krystallinisch.

Das *Ammoniaksalz*, erhalten durch Verdunsten der mit Ammoniak gesättigten Säurelösung unter der Luftpumpe, efflorescirt in dunkelgelben Nadeln. Es ist $= \left.\begin{matrix} C_{18}H_6(NO_4)_2O_4 \\ 2NH_4O \end{matrix}\right\}$.

0,224 Grm. Substanz gaben 0,103 Grm. Wasser

0,2285 Grm. Substanz gaben 35,6 C. C. Stickstoff bei 7°C. und 715,1 Mm.

	Rechn.	Versuch.
H	4,89	5,06
N	19,50	18,29

Das *Barytsalz* schiesst in warzenförmig vereinigten, orangegelben Krystallen an. Beim Trocknen wird es roth. Es verpufft beim Erhitzen.

0,238 Grm. Substanz gaben 0,139 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Rechnung.	Versuch.
$C_{18}H_6(NO_4)_2O_4$	60,86	
2BaO	39,14	38,36
	100,00	

Es hat den Anschein, als bestände zwischen diesen beiden isomeren Nitrosäuren ein analoges Verhältniss wie zwischen Nitrosalicylsäure und Anilotinsäure, die gleichfalls aus einer und derselben Säure unter veränderten Bedingungen entstehen.

Ich habe mich bis jetzt vergebens bemüht, die einfach nitrirte Phloretinsäure zu erhalten. Alle abgeänderten Verfahrungsweisen, die ich noch versuchte, führten immer wieder zu der Binitrophloretinsäure, so das für die Darstellung der Anilotinsäure von Piria neuerlich angegebene welches die Gegenwart von NO_4 voraussetzt, die Einwirkung einer Salpetersäure von sehr grosser Verdünnung und die Einwirkung von Salpetersäure in der Kälte bei Vermeidung aller Entwickelung von salpetrigen Dämpfen.

Trägt man in kalt gehaltene Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke unter Umrühren zerriebene Phloretinsäure ein, und wartet mit jedem neuen Zusatz bis die ersten Antheile verschwunden sind, so färbt sich die Flüs-

sigkeit intensiv, es bilden sich gar keine rothen Dämpfe, und nach kurzer Zeit erfüllt sie sich mit einer reichlichen Krystallisation. Man lässt abtropfen, wäscht mit kaltem Wasser und krystallisirt um. Die Verbindung ist die erst beschriebene, A, und zwar ist dieses Verfahren dasjenige, nach welchem man sie am ausgiebigsten erhält. Die Stickstoffbestimmung II. ist mit so bereiteter ausgeführt. Bei der Zersetzung einer ammoniakalischen Lösung der Binitrophloretinsäure mit Schwefelwasserstoff treten ganz dieselben Erscheinungen ein, wie bei allen analogen Nitroverbindungen. Es scheidet sich Schwefel aus, die Flüssigkeit nimmt eine dunkelrothe Farbe an. Dampft man dann ein, löst in heissem Wasser, filtrirt und versetzt mit Salzsäure, so krystallisirt aus der dunklen Lauge ein noch sehr gefärbtes, leicht lösliches Produkt, ohne Zweifel die salzsaure Verbindung einer Biamidophloretinsäure.

Bibromphloretinsäure $\left.\begin{matrix} C_{18}H_7Br_2O_5 \\ HO \end{matrix}\right\}$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde in einer Schale zerriebene Phloretinsäure mit Brom betropft, so lange noch eine Einwirkung statthatte. Es entwickelte sich unter heftiger Reaction reichlich Bromwasserstoff; die Masse wurde öfters zerrieben, und wiederholt Brom in kleinen Antheilen zugesetzt.

Die anfangs teigige Masse wurde bald wieder fest, sie wurde sorgfältig gemischt und dann das überschüssige Brom bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten gelassen. Nach dessen Verflüchtigung hinterblieb ein schwach gefärbtes Pulver. Es wurde mit kaltem Wasser mehrmals abgewaschen, dann über Kalk getrocknet, und endlich aus Alkohol krystallisirt.

Man erhält so farblose, harte, prismatische Krystalle.

Eine alkoholische Lösung kann oft unter der Luftpumpe bis zur Syrupsdicke abgedampft werden, ohne dass sich die Krystallisation einstellt. Nimmt man dann die Schale heraus, so bildet sich plötzlich in der Masse ein oder mehrere trichterförmig vertiefte Krystalle, und bald darauf ist die ganze Flüssigkeit zu einer harten Masse erstarrt.

Zu vollständiger Vereinigung wurde die Säure in warmem, verdünnten Ammoniak gelöst, mit Salzsäure gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Bibromphloretinsäure ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie schmilzt sehr leicht.

0,285 Grm. Substanz gaben 0,350 Grm. Kohlensäure und 0,072 Grm. Wasser.

0,303 Grm. Substanz gaben 0,350 Grm. Bromsilber.

		Berechn.	Gefunden.
C_{18}	108	33,33	33,49
H_8	8	2,46	2,80
Br_2	160	49.03	49,20
O_6	48	[illegible]	—
	324	[illegible]	

Das *Ammoniaksalz* er[illegible]ht beim Sättigen von Bromphloretinsäure mit Ammon[illegible] der Wärme. Es scheidet sich beim Erkalten in kurz[illegible]rblosen Nadeln aus. Eine kalte alkoholische Lösung der [illegible]äure giebt mit Ammoniak versetzt unter Erwärmung sogleich einen Krystallbrei von diesem Salze. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich und entlässt schon in gelinder Wä[illegible]e Ammoniak.

Barytsalz. Beim Vermischen einer Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum bildet sich schnell eine reichliche Ausscheidung von prismatischen Krystallen dieses Salzes. Bei 120° getrocknet ergaben

0,144 Grm. Substanz 0,043 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Berechn.	Gefunden.
$C_{18}H_7Br_2O_5$	80,41	—
BaO	19,49	19,61
	100,00	

Chlorphloretinsäure.

Bringt man in einen mit Chlorgas gefüllten Kolben zerriebene Phloretinsäure, so schmilzt sie unter Wärmeentwickelung darin, die Farbe des Chlors verschwindet nach und nach und an seine Stelle tritt Salzsäure. Das Produkt ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung zeigt keine Neigung zum Krystallisiren. Es hinterbleibt nach dem Verdunsten eine klebende weiche Masse. Das Natronsalz bleibt lange von derselben Beschaffenheit, erstarrt aber endlich zu einer zerfliesslichen Krystallmasse.

Phloretylaminsäure $C_{18}H_{11}NO_4$.

Sie wurde erhalten durch Zersetzung des phloretinsauren Aethyloxyds mit starkem Ammoniak. Der Aether wurde diesmal aus phloretinsaurem Silberoxyd mit Jodäthyl dargestellt. Die Zersetzung geht bei Gegenwart von etwas Alkohol bei der Siedetemperatur sehr bald von Statten.

Es wurde vom Jodsilber abfiltrirt, und, um den Ueberschuss des Jodäthyls zu entfernen, abdestillirt. Der Rückstand von der Destillation wurde mit sehr starker Ammoniakflüssigkeit in einer verschlossenen Flasche unter öfterem Umschütteln stehen gelassen.

Nach einigen Wochen war der Aether ganz verschwunden, und es hatte sich eine kleine Menge glänzender Kryställchen ausgeschieden.

Die Flüssigkeit erstarrte in diesem Zeitpunkte nach dem Verjagen des Alkohols und Ammoniaks krystallinisch.

Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser (kaltes löst sehr wenig) schossen kurze, feine, glänzende Prismen an. Sie lösen sich in Alkohol und Aether, schmelzen zwischen 110—115° und erstarren krystallinisch. In einer Glasröhre erhitzt, sublimiren sie zum Theil, entwickeln dann weiter erhitzt viel Ammoniak.

Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

I. 0,2074 Grm. Substanz gaben 0,500 Grm. Kohlensäure und 0,130 Grm. Wasser.

II. 0,1695 Grm. Substanz mit Natronkalk geglüht und das Ammoniak in titrirter Schwefelsäure aufgefangen, gaben 8,05 p. C. Stickstoff.

		Berechnet	I.	II.
C_{18}	108	65,46	65,75	—
H_{11}	11	6,66	6,96	—
N	14	8,48	—	8,05
O_4	32	19,40	—	—
	165	100,00		

Nach den letzten Untersuchungen von Piria*) und Limpricht**) muss diese Verbindung, die ihrer Ent-

*) Annalen d. Chemie u. Pharmacie, Bd. 93, S. 262.

**) Dies. Journal 68, 436.

stehung nach mit dem, bis dahin als Salicylamid aufgefassten Körper ganz übereinkommt und mit demselben homolog ist, die Formel haben

$$C_{18}H_8O_2H.H.N.O \left.\begin{matrix} \\ HO \end{matrix}\right\},$$

d. i. wenn man das Radikal der Phloretinsäure Phloretyl nennt, Phloretylaminsäure. $C_{18}H_8O_2$ ist äquivalent H_2. Die saure Natur dieses Körpers ist übrigens wenig ausgesprochen. Er zerlegt kohlensaure Salze nicht, scheint jedoch mit Alkalien Verbindungen einzugehen.

Phloretylchlorid.

Reibt man Phosphorsuperchlorid mit gepulverter Phloretinsäure zusammen, so verflüssigt sich die Masse sogleich, und entwickelt unter Erwärmung und Aufbrausen viel Salzsäure.

Bringt man das Ganze dann in ein Destillationsgefäss, so geht bei etwa 110° eine gewisse Menge Phosphoroxychlorid über, und der Rückstand besteht aus einer rauchenden Flüssigkeit, die sich, mit Wasser zusammengebracht, vornehmlich in Phloretinsäure und Salzsäure zersetzt. Allein es bildet sich gleichzeitig auch Phosphorsäure und die Natur dieses Rückstandes ist daher eine complicirtere. Er enthält ausser dem Phloretylchlorid entweder noch eine Verbindung von wasserfreier Phloretinsäure, (Phloretyloxyd) mit Phosphorsäure, eine Ansicht, die Gerhardt für das Salicylchlorid vorgetragen hat,

$$\underbrace{4(C_{18}H_{10}O_6)}_{\text{Phloretinsäure}} + PCl_5 = 4HCl + \underbrace{C_{18}H_9O_4.Cl}_{\text{Phloretylchlorid}} + PO_5 \left\{\begin{matrix} C_{18}H_9O_5 \\ C_{18}H_9O_5 \\ C_{18}H_9O_5 \end{matrix}\right.$$

oder aber, und das scheint das richtigere, es hat die Phloretinsäure, da sie zweibasisch ist, nicht das Radical $C_{18}H_9O_4$, sondern $C_{18}H_8O_2$, und sie ist zu schreiben $C_{18}H_8O_2\left\{\begin{matrix} O.HO \\ O.HO \end{matrix}\right\}$. Dann hat auch das Chlorid nicht die Formel $\left\{\begin{matrix} C_{18}H_9O_4 \\ Cl \end{matrix}\right\}$, ebenso wenig als das Salicylchlorür $= \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_4 \\ Cl \end{matrix}\right\}$ ist, sondern wahrscheinlich sind diese Chlorver-

bindungen $= C_{14}H_4O_2\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$ und $C_{18}H_3O_2\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$. In diesem Falle liesse sich der Vorgang so ausdrücken:

$$\underbrace{3(C_{18}H_{10}O_6)} + \underbrace{3PCl_5} = \underbrace{3(C_{18}H_8O_2.Cl_2)} + \underbrace{3HCl} + \underbrace{2PCl_3O_2} + \underbrace{PO_5.3HO}$$

und dann erklärt sich auch das Auftreten von Phosphoroxychlorid. Die Masse in der Retorte lässt sich nicht höher erhitzen, ohne sich ganz zu zersetzen. Sie wird braun, schäumt, und bei andauernder Temperatur erhält man noch eine kleine Menge Phosphoroxychlorid, während endlich eine aufgeblähte Kohle zurückbleibt.

Phloretinsäure und Acetylchlorid wirken unter Salzsäureentwickelung auf einander ein, und es bildet sich eine neue Säure, die ein, in mancher Hinsicht abweichendes Verhalten zeigt. Aehnliche Produkte giebt Butyrylchlorid und Benzoylchlorid. Ich komme auf diese interessanten Körper bei einer andern Gelegenheit zurück.

Es musste mir nun, nachdem ich soweit die Analogien zwischen der Phloretinsäure und der homologen Salicylsäure (und Anissäure) verfolgt hatte, von Wichtigkeit sein, auch die Homologie in jenen Zersetzungsprodukten zu verfolgen, die in der Salicyl- und Anisylreihe durch Destillation der Barytsalze entstehen. Man erhält, wie bekannt, bei diesem Verfahren aromatische Flüssigkeiten, von den Formeln $C_{12}H_6O_2 \ldots C_{14}H_8O_2$. Liesse sich also aus der Phloretinsäure eine, dem Phenol und Anisol homologe, mit dem Phänetol isomere Verbindung darstellen, so war damit ein sehr wichtiger Beweis zu Gunsten der Ansicht geführt, die ich in dem Vorstehenden zu begründen gesucht habe.

In der That entsteht unter denselben Bedingungen wie das Phenol aus der Salicylsäure der Körper $C_{16}H_{10}O_2$ nach der Gleichung: $\underbrace{C_{18}H_{10}O_6} + \underbrace{2BaO} = \underbrace{C_{16}H_{10}O_2} + \underbrace{2BaO.CO_2}$.

Mischt man phloretinsauren Baryt mit Aetzkalk (und etwas Glaspulver) und unterwirft das Gemenge in kleinen Por-

tionen der trockenen Destillation über freiem Feuer, so erhält man ein öliges, etwas bräunlich gefärbtes Destillat neben etwas Wasser.

Man zieht das Wasser ab, trocknet mit Chlorcalcium und rectificirt. Das Rectificat ist farblos. Bei neuem Destilliren desselben wurden, wenn Platindrath in das Gefäss gegeben wurde, bei 190° die ersten Dampfblasen bemerkt. Das anfangs Uebergehende wurde von dem später über 200° Abdestillirenden gesondert.

Das reine Produkt ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel, welches einen nicht unangenehmen, aromatischen, an Phenylalkohol erinnernden Geruch und einen brennenden Geschmack besitzt. Es verursacht ein Brennen auf der Haut, lässt sich, [illegible]en Docht aufgesaugt, entzünden, und brennt mit l[illegible]ender, russender Flamme. Es ist schwerer als Wasser u[illegible] darin wenig löslich. Ein Versuch ergab das specifische Gewicht bei 12° = 1,0374.

In lufthaltigen Gefässe[illegible] wird es nach und nach gelblich, einzelne Tropfen ver[illegible]en sich und nehmen den angenehmen Geruch des Styrols an. Mit Alkohol und Aether mischt es sich in allen Verhältnissen. Chlor, Brom und Salpetersäure geben Substitutionsprodukte. In Schwefelsäure löst es sich auf, und die Lösung wird nach einiger Zeit von Wasser nicht mehr gefällt. Mit Baryt gesättigt und filtrirt erhält man die Lösung des leicht zersetzbaren Barytsalzes einer gepaarten Schwefelsäure.

Eiweiss wird von der Verbindung fast ebenso schnell coagulirt, wie von Phenylalkohol. Man erhält, wenn man einen Fichtenspan mit der wässerigen Lösung des Oeles und dann mit Salzsäure tränkt, nach dem Trocknen an der Sonne eine ähnliche blaue Färbung wie mit Carbolsäure. (Ein Gegenversuch mit Salzsäure allein zeigte diese Erscheinung nicht). Bei —18° wurde das Oel noch nicht fest, wenngleich sehr dickflüssig. Die Verbrennung geschah im Sauerstoffstrom.

I. 0,187 Grm. Substanz gaben 0,541 Grm. Kohlensäure und 0,137 Grm. Wasser.

II. 0,2072 Grm. Substanz gaben 0,5965 Grm. Kohlensäure und 0,153 Grm. Wasser.

		Berechnet.	I.	II.
C_{16}	96	78,68	78,89	78,51
H_{10}	10	8,19	8,14	8,20
O_2	16	13,13	—	—
	122	100,00		

Bestimmung der Dampfdichte. Sie wurde nach der, von Natanson modificirten Gay-Lussac'schen Methode ausgeführt.

Substanz	=0,0985 Grm.	gefundene Dichte = 4,22.
C. C. Dampf	=90,6	
Temperatur	=240°C.	
Barometer	=719,6 Mm.	
Höhe der Quecksilbersäule	=357 Mm.	

Die Rechnung giebt unter der Voraussetzung einer Condensation auf 4 Volume 4,23.

Ein Nitrosubstitutionsprodukt der beschriebenen Verbindung entsteht, wenn man dasselbe tropfenweise in starke Salpetersäure einträgt. Die Reaktion ist sehr heftig, jeder fallende Tropfen zischt wie glühendes Metall in Wasser und grössere Mengen werden umhergeschleudert. Nach dem Eintragen wurde bis zum Verschwinden der ausgeschiedenen harzigen Tropfen erwärmt, wobei sich viel Untersalpetersäure entwickelt. Nach mehrstündigem Stehen hatten sich gelbe Krystalle gebildet, die mit kaltem Wasser abgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Die geringe Menge Substanz reichte zu vielen Versuchen nicht aus. Sie wurde zu einer Stickstoffbestimmung verwendet, die einen Betrag ergab, welcher mit der Formel: $C_{16}\genfrac{}{}{0pt}{}{(NO_4)_3}{H_7}O_2$ im Einklang steht.

0,096 Grm. Substanz gaben 14,4 C. C. Stickstoff bei 10° C. und 715 Mm.

	Rechn.	Versuch.
N =	16,34	16,56

Leichter noch als dieser Nitrokörper entsteht ein Bromsubstitutionsprodukt beim Uebergiessen des Oeles mit Brom in einer flachen Schale bis zum Aufhören der Säureentwickelung. Nachdem auch der kleine Bromüberschuss abgedunstet ist, hat man eine weisse, krystallinische Masse, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Was die innere Constitution der Verbindung $C_{16}H_{10}O_2$ angeht, so könnte man versucht sein, sie unter dieselben Gesichtspunkte zu bringen, wie das Anisol, welches aus der, der (empirischen) Formel nach homologen Anissäure unter den gleichen Bedingungen entsteht, von dem es sich in der Zusammensetzung durch einen Mehrgehalt von C_2H_2 unterscheidet, während es mit dem Phänetol isomer ist.

Nun ist das Anisol $= \left.\begin{matrix} C_{12}H_5O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\}$, d. i. phenylsaures Methyloxyd, oder richtiger Phenylmethyloxyd, ein Doppeläther, der in die C[illegible] [illegible]erbindungen gehört, wie Aethylmethyläther u. a., und den man in der That nach demselben Verfahren erh[illegible]en kann wie diesen auch. (Cahours)

So betrachtet m[illegible] $C_{16}H_{10}O_2$ sein [illegible]luenyl- [illegible]yloxyd.

Wenn es nun ein[illegible]t, dass homologe Glieder zunächst verknüpft sind [illegible] das Typische ihrer Constitution, so bedingt dieser Typus auch ein gleiches Verhalten, einen typischen Vorgang der Zersetzung. Ueberall, wo man noch mit Sicherheit eine Anzahl Verbindungen als homolog erkannt hat, ist der Modus ihrer Bildung und Zersetzung der gleiche, und es kann z. B. nicht ein solches Glied unter denselben Bedingungen als Zersetzungsprodukt einen Alkohol liefern, wo das nächstfolgende einen Aldehyd giebt, u. dgl.

In diesem Falle aber wäre man, wenn Salicyl und Anissäure z. B. als homologe Verbindungen im engeren Sinne aufgefasst werden, denen sich als drittes Glied die Phloretinsäure anschlösse.

$C_{14}H_6O_6$ — Salicylsäure,
$C_{16}H_8O_6$ — Anissäure,
$C_{18}H_{10}O_6$ — Phloretinsäure.

Die Salicylsäure giebt bei der Zersetzung mit Baryt, Phenyloxydhydrat, einen Alkohol, die Anissäure aber Anisol, einen Doppeläther. Diese Thatsache ist mit einer wahren Homologie der ursprünglichen Verbindungen nicht vereinbar.

Der Siedepunkt des Phenylalkohols liegt bei 187°.

Das Gesetz, dass sich die Siedepunkte beim Fortschreiten um C_2H_2 um 19° erhöhen, verlangt dann für das Anisol 203°. Dieses kocht aber schon bei 187°, und auch das ist ein Beweis, dass Phenylalkohl und Anisol nicht homolog im eigentlichen Sinne sein können. Die wahren homologen Glieder des Phenylalkohols sind der Benzalkohol, der bei 206° siedet, und der bisher unbekannte Xylenylalkohol, dessen theoretischer Siedepunkt = 225° ist.

Wäre die Anissäure mit der Salicylsäure von gleicher Molecular-Constitution, so müsste sie ferner zweibasisch sein, während man bisher nur einbasische Salze derselben kennt.

Die Anissäure giebt weiter in der Form ihres Kalksalzes mit ameisensaurem Kalk destillirt den Anisylaldehyd (Piria). Die Salicylsäure theilt dieses Verhalten nicht.

Eine sehr grosse Uebereinstimmung aber herrscht in allen diesen Fällen zwischen der Salicyl- und Phloretinsäure.

Man wird, hoffe ich, nach dem Vorhergehenden kaum einen wesentlichen Beweis für die Analogie dieser beiden Säuren vermissen, und ich kann hinzufügen, dass, wie ich mich durch den Versuch überzeugt habe, man bei der Destillation von phloretinsaurem Kalk mit ameisensaurem Kalk keine Spur eines Aldehyds, sondern wieder nur die Verbindung $C_{16}H_{10}O_2$ erhält.

Was den Siedepunkt der Verbindung angeht, so machte die verhältnissmässig kleine Menge Material, die ich besass, die Bestimmung unsicher, und ich kann ihn nicht genau angeben; doch scheint es, dass er in der Nähe von 220° liegt.

Alle die anderen gemachten Vergleiche aber bestimmen mich, anzunehmen, dass die Verbindung $C_{16}H_{10}O_2$ nichts anderes ist als der Alkokol der Xylenylreihe, der sich zu dem, von Cahours entdeckten Xylol verhält wie Phenylalkohol zu Benzol.

Denn in der That hat man, wenn die Anissäure mit der Salicyl- und Phloretinsäure von gleicher Constitution ist, in der Auffassung ihrer Zersetzungsprodukte nur die Wahl zwischen den Formeln:

$C_{12}H_6\,O_2 = \left.\begin{matrix}C_{10}H_3O\\C_2\,H_3O\end{matrix}\right\}$? oder aber: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O\\H\,O\end{matrix}\right\}$ Phenylalkohol;

$C_{14}H_8\,O_2 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5O\\C_2\,H_3O\end{matrix}\right\}$ Anisol „ „ $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7O\\H\,O\end{matrix}\right\}$ Toluenylalkohol;

$C_{16}H_{10}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_7O\\C_2\,H_3O\end{matrix}\right\}$ Toluylmethyloxyd „ „ $\left.\begin{matrix}C_{16}H_9O\\H\,O\end{matrix}\right\}$ Xylenylalkohol.

Sehen wir aber auch von der Charakteristik der Siedepunkte, des specifischen Gewichtes, den äusseren physikalischen Eigenschaften, dem Geruche, der Dünnflüssigkeit etc. ab, in welchen Beziehungen allein sich Anisol und Phänetol von Phe[illegible]nd der hier näher zu bestimmenden Verbi[illegible]O_2 ganz wesentlich unterscheiden, so bleibt [illegible]ch [illegible] Reaktion übrig, vermöge deren vielleicht man [illegible]e [illegible] wird entscheiden können.

Das vorausgehe[illegible]er Benzalkohol, giebt mit Chromsäure oxydirt Ben[illegible]; der Xylenylalkohol sollte dann wohl Noad's Toluyls[illegible] geben.

Ich werde, wenn ich [illegible]er Material besitze, den Versuch nachholen. (Dann [illegible]ber, könnte man weiter schliessen, muss der Phenylalkohol bei gleicher Behandlung die Säure $\left.\begin{matrix}C_{12}H_3O_3\\H\,O\end{matrix}\right\}$ liefern, die noch nicht daraus erhalten worden ist.) *)

---

*) Es hätte sich, von den vorstehenden Gesichtspunkten ausgehend, für die Uebereinstimmung oder Verschiedenheit der Constitution der abgehandelten Verbindung mit dem Anisol auch noch der Beweis liefern lassen können, dass auf demselben Wege, auf welchem Cahours das Anisol künstlich zusammengesetzt hat (aus Phenyloxyd, Kali und Jodmethyl), auch aus $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7O\\KO\end{matrix}\right\}$ und Jodmethyl das fragliche $C_{16}H_{10}O_2$ oder eine isomere Verbindung erhalten werden könne.

$\left.\begin{matrix}C_{14}H_7O\\HO\end{matrix}\right\}$ ist Benzalkohol. Dieselbe Formel hat nach den Angaben Williamson's und Fairlie's der, bei 203° siedende Theil des Kreosots, und nach diesen Chemikern ist also Kressyloxydhydrat die, dem Phenylalkohol nächste homologe Verbindung. Man hat daher schon die Vermuthung ausgesprochen, diese beiden Körper seien identisch (R. Wagner in Gerhardt's Lehrbuch, III, S. 24). Nach den Beschreibungen der Eigenschaften möchte übrigens wohl nur der Siedepunkt ganz übereinstimmen.

Der Nachweis, dass die Salicylsäure zweibasisch ist, verlangt, dass man die Auffassung über ihre Constitution ganz wesentlich ändert.

Wie dem auch sein mochte, es liess sich erwarten, dass in $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7O\\HO\end{matrix}\right\}$ ebenso der Wasserstoff durch Kalium ersetzbar sei wie im Phenylalkohol, und mittelst dieser Verbindung musste man zu Doppeläthern der gesuchten Art gelangen können.

Der, aus Bittermandelöl darstellbare Benzalkohol stand mir nicht sogleich zu Gebote, dagegen besass ich eine Quantität echtes Kreosot. Ich versuchte daher zuvörderst aus diesem eine Kaliverbindung zu erhalten. Ueber dieselbe liegen schon einige Angaben vor. Reichenbach hat Krystalle beobachtet, wenn Aezkali auf Kreosot einwirkte. v. Gorup (dies. Journal 60. 79) konnte sie auf diesem Wege nicht erhalten, aber auch ebenso wenig, als er Kreosot mit Kalium behandelte.

Die erste Methode gelang auch mir nicht, allein bei Anwendung von Kalium gelang die Darstellung der gewünschten Verbindung ziemlich leicht.

Das zu den Versuchen dienende Kreosot war echtes Buchenholztheerkreosot, aus derselben verlässlichen Bezugsquelle, der v. Gorup das, zu seiner letzten Untersuchung dienende entnommen hatte. Mit Eisenchlorid geschüttelt, nahm es eine gelbröthliche, keineswegs aber blaue oder violette Farbe an; es löste sich in verdünnter Essigsäure theilweise, in Eisessig vollkommen.

Das Kreosot (3—4 Loth) wurde in einem kleinen Becherglase auf etwa 35—40° erwärmt, und unter Umrühren wohlgetrocknetes Kalium eingetragen. Es beginnt eine Wasserstoffentwickelung, unter welcher in kurzer Zeit das Kalium, indem es schmilzt, aufgelöst wird. Durch das Eintragen neuer Kaliumstückchen erhält sich die Temperatur meistens von selbst auf 40—50°. Es ist wichtig sie nicht zu überschreiten und fortwährend umzurühren, weil sie sonst leicht bis zur Entzündung heftig werden kann. Stieg das Thermometer auf diese Höhe, so wurde das Gefäss in bereit gehaltenem Wasser abgekühlt, dagegen wurde sie auch nicht unter 30° sinken gelassen.

Es wurde mit dem Eintragen so lange fortgefahren, als noch Kalium unter Gasentwickelung verschwand.

Dabei wurde die Masse immer dickflüssiger, schleimiger, und bekam zuletzt eine Farbe etwa wie Malagawein.

In dieser Periode zersetzte das Kalium nur mehr träge und man konnte etwas höher erwärmen, wobei Sorge getragen wurde, nicht zu viel Kalium überschüssig hinzuzubringen.

Limpricht (dies. Journ. 68. 436.) und List (Gmelin's Handbuch) haben hierüber schon Andeutungen gemacht. Was von ihr gilt, gilt dann natürlich auch für die Phloretinsäure.

Man konnte bisher in diesen Säuren und ihren Homologen Radicale annehmen, die 4 Aequivalent Sauerstoff enthalten.

$$\left.\begin{matrix} C_nH_{n-9}O_4O \\ HO \end{matrix}\right\}$$

Diese Radicale selbst konnte man verschieden auffassen, und sie entweder als substituirte Formyle, in denen

---

Endlich hörte sie auf flüssig zu sein, wurde während des Rührens immer steifer, und als sie in diesem Zustande erkältete, hatte sie eine salbenartige Consistenz und eine grauröthliche Farbe.

Sie wurde sogleich zwischen mehrere Bogen weichen, weissen Fliesspapiers gebracht, und allmählich, aber zuletzt unter starken Druck, in einer Schraubenpresse abgepresst. Dabei zieht sich noch eine gewisse Menge unzersetztes Oel in das Papier. Hierauf wurde sie in siedendem Aether aufgelöst. Sie löst sich leicht; die Lösung wurde noch warm durch doppelt gelegtes Leinen filtrirt. Gleich nach dem Auskühlen des Aethers erfüllt sich die Flüssigkeit mit Krystallen, die endlich das Ganze breiig erstarren machen. Diese wurden wieder auf Leinen gebracht, und die Flüssigkeit stark abgepresst. So erhielt man nun eine weiche Krystallmasse von sehr schönem, fast silberartigen Aussehen; unter dem Mikroskop erscheint sie bestehend aus flachen, unregelmässig begrenzten Blättchen. Sie konnte mit dem kleinen Rückhalt an Aether in einem gut eingeriebenen Glase die längste Zeit ohne Veränderung aufbewahrt werden. Wasser zersetzt sie sehr schnell; es geht Kali in Lösung und Oeltropfen scheiden sich aus. Ich habe die Operation in dieser Weise mehrmals ausgeführt, ohne dass sie mir je misslungen wäre.

Diese Kaliverbindung wurde mit Jodäthyl und Jodmethyl mit den bekannten Vorsichtsmassregeln zersetzt. Die erhaltenen Produkte nach sorgfältiger Reinigung zeigten jedoch keineswegs die vermuthete Zusammensetzung; sie sind weder isomer mit Phänetol, noch weniger mit dem beschriebenen $C_{16}H_{10}O_2$ identisch und homolog. Das Kreosotkali entspricht, so weit meine Erfahrungen bis jezt reichen auch nicht einer Verbindung von der Formel $\left.\begin{matrix} C_{14}H_7O \\ K\ O \end{matrix}\right\}$.

Ich werde die darauf bezüglichen Daten in einer späteren Mittheilung anführen, wenn ich sie mehr als bisher vervollständigt haben werde, denn der Gegenstand verlangt eine ausführliche Behandlung.

der Wasserstoff durch ($nH_{n-7}O_2$) ersetzt ist, oder wie **Gerhardt** vorzog, sie als mit Kohlensäure gepaarte Radicale nehmen.

z. B.: $\underbrace{C_{14}H_5O_4}_{\text{Salicyl}} = C_2(C_{12}H_5O_2)O_2$ oder: $C_{12}H_5 . C_2O_4$.

Nunmehr aber kann, nicht wie früher nur ein O, sondern es müssen O_2 ausserhalb der Radicale (im Anhydrid) gedacht werden, und man hat dann: Salicylsäure $= \left.\begin{matrix} C_{14}H_4O_2 . O_2 \\ 2HO \end{matrix}\right\}$.

Hier ist $C_{14}H_4O_2$ äquivalent H_2, ein Doppelatom, dazu das Oxyd bildende O_2, und im Hydratzustande verbunden mit 2HO

$$= \left(C_{14}H_4O_2 \left\{\begin{matrix} O . HO \\ O . HO \end{matrix}\right.\right).$$

Die Reihe der homologen Radicale ist dann:

$C_{12}H_2O_2$?
$C_{14}H_4O_2$ Salicyl,
$C_{16}H_6O_2$?
$C_{18}H_8O_2$ Phloretyl

Zwei- oder mehrbasische Radicale treten nun, wo sie Verbindungen bilden, allerdings immer als Ganzes, untrennbar auf; allein demungeachtet muss ein solcher Complex in der Idee auflösbar sein.

Im vorliegenden Falle aber können unmöglich diese beiden Atome, die das Aequivalent des Radicals bilden, nur geradezu halbirt werden (z. B. Salicyl $C_{14}H_4O_2 = \left.\begin{matrix} C_7H_2O \\ C_7H_2O \end{matrix}\right\}$), sondern dieses Doppelatom enthält, so scheint es, zwei Atome verschiedener Art, davon das eine allen, das andere keinen Sauerstoff enthält.

Wenn man die Zersetzungsvorgänge dieser Säuren berücksichtigt, bei denen vornehmlich leicht C_2 austreten können, so könnte man versucht sein, in diesen Radicalen Formyl (Formoxyl) als Paarling anzunehmen, welches in solchen Fällen als C_2O_4 abgeschieden wird, so dass man hätte:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{12}H_3 \\ C_2HO_2 \end{matrix}\right\}}_{\text{Salicyl.}} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{14}H_5 \\ C_2HO_2 \end{matrix}\right\}}_{?} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{16}H_7 \\ C_2HO_2 \end{matrix}\right\}}_{\text{Phloretyl.}}$$

und dem entsprechend

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}}\quad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{14}H_5\\C_3H_3\end{matrix}\right\}}\quad \underbrace{\begin{matrix}C_{16}H_7\\C_2H_3\end{matrix}}$$

Hieraus würde die Parallele folgen:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_3\,.\,O\\C_2HO_2\,.\,O\end{matrix}\right\}}_{\text{Salicylsäure-Anhydrid.}}\qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_3\,.\,O\\C_2H_3\,.\,O\end{matrix}\right\}}_{\text{Saliretin.}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_3\,.\,O\,.\,HO\\C_2HO_2\,.\,OHO\end{matrix}\right\}}_{\text{Salicylsäure-Hydrat.}}\qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_3\,.\,O\,.\,HO\\C_2H_3\,.\,OHO\end{matrix}\right\}}_{\text{Saligenin.}}$$

u. s. w.

Es machten sich ungefähr dieselben Beziehungen geltend wie z. B. zwischen

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_8H_9\end{matrix}\right\}}_{\text{Aethylbutyl-Radical.}} \text{ und } \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_8H_7O_2\end{matrix}\right\}}_{\text{Rad. d. Butter-essigsäure.}} \text{ dann } \underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_9\\C_{12}H_{11}\end{matrix}\right\}}_{\text{Aethylcapryl.}} \text{ und } \underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\C_{12}H_9O_2\end{matrix}\right\}}_{\text{Buttercapronsäure-Radical.}} \text{ etc.}$$

(Ja man kann vielleicht, ohne sehr gegen die Wahrscheinlichkeit zu verstossen, auch die neuentdeckten zweisäurigen Alkohole von Würtz ähnlich deuten. Im Grunde sind freilich auch die Oxydhydrate der vorstehenden binären Radicale zweisäurige Alkohole, und diejenigen, deren Beschreibung Würtz kürzlich mitgetheilt hat (D. Journ. Bd. LXIX, p. 111), gehören vielleicht nur anderen Reihen an. So z. B. könnte die Verbindung $\left.\begin{matrix}C_4H_4\,.\,O_2\\2HO\end{matrix}\right\}$, in welcher Würtz das Radical C_4H_4 annimmt, ebenso gut sein $=\begin{pmatrix}C_2H\,.\,O\,.\,HO\\C_2H_3O\,.\,HO\end{pmatrix}$ dann $\left.\begin{matrix}C_6H_6\,.\,O_2\\2HO\end{matrix}\right\} = \begin{pmatrix}C_4H_3\,.\,O\,.\,HO\\C_2H_3\,.\,O\,.\,HO\end{pmatrix}$ u. s. w.

Das setzt allerdings voraus, dass das Oel des ölbildenden Gases $\begin{pmatrix}C_2H\,.\,Cl\\C_2H_3\,.\,Cl\end{pmatrix}$ sei. Nach der gewöhnlichen Anschauungsweise aber ist es $\begin{pmatrix}C_4H_3\,.\,Cl\\H\,.\,Cl\end{pmatrix}$ oder $\begin{pmatrix}C_4H_3\,.\,H\\ClCl\end{pmatrix}$, enthält also dann Cl zum Theil in der Form von HCl, und es ist auffallend genug, dass dasselbe sich nicht diesem Theile nach durch Silberoxyd ausfällen lässt. Die Ansicht dieser gepaarten Doppel- oder zweisäurigen Al-

kohole und Aether, denen dann Doppel- oder zweibasische Säuren entsprechen müssen, ist überhaupt einer sehr grossen Ausdehnung fähig, und es könnten z. B. auch gewisse isomere Säuren hieher gezählt werden.

So die kürzlich von Debus beschriebene Glyoxylsäure, die mit der Ameisensäure polymer ist, die gewissermassen das erste Glied einer Reihe ausmachen würde.

$$\underbrace{\begin{pmatrix} C_2HO_2.O.HO \\ C_2HO_2.O.HO \end{pmatrix}}_{\text{Glyoxylsäure.}} \quad \underbrace{\begin{pmatrix} C_2HO_2.OH \\ C_4H_3O_2.OHO \end{pmatrix}}_{?} \quad \underbrace{\begin{pmatrix} C_4H_3O_2.OHO \\ C_8H_7O_2.OHO \end{pmatrix}}_{\text{Butteressigsäure.}}$$

Es ist der Fall einer solchen Polymerie dem zwischen der Cyan- und Cyanursäure nicht unähnlich.

Giebt es dann einen zweisäurigen Alkohol von der Formel $\begin{pmatrix} C_6H_5O.HO \\ C_2H_3O.HO \end{pmatrix}$ = Allylmethyl-Alkohol, so müsste diesem auch eine zweibasische Säure = $\begin{pmatrix} C_6H_3O_2.OHO \\ C_2HO_2.OHO \end{pmatrix}$ Acrylameisensänre entsprechen, ein Verhältniss, welches auf die Reihe der Bernsteinsäure führen könnte u. s. w.)

Es ist nicht zu verkennen, dass nach diesen Ansichten, die übrigens nicht den Anspruch machen, mehr zu sein als eine Vermuthung, diese Säuren (Salicylsäure, Phloretinsäure) bis zu einem gewissen Grade mit gepaarten Aethern übereinkämen, saure Hydratverbindungen dieser Art wären, während die Anhydride ihrer Constitution nach solchen Körpern entsprächen. Darauf, dass hier von anderen einbasischen Säuren abweichendes Verhältniss statt hat, scheint auch das Anhydrid der Salicylsäure hinzuweisen, das Gerhardt darzustellen versucht hat.

Der Körper, den Gerhardt als wasserfreie Salicylsäure beschreibt, zeigt sehr wenig die sonst wahrgenommenen Eigenschaften anderer Anhydride, ist auch nicht analysirt, und wurde blos wegen seines Verhaltens gegen Alkalien für dieses genommen. Daneben wird ein Körper, Salicylid = $C_{28}H_8O_8$ erhalten, der um 2HO ärmer ist als das Anhydrid, dessen Constitution vorläufig mit der des Lactids verglichen wird.

Die eben vorgetragene Auffassung würde dann ferner ganz gut die entschieden saure Natur der bislang als der

Aldehyd von $C_{14}H_5O_4 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_4\\H\end{matrix}\right\}$ betrachteten salicyligen Säure erklären. Diese wäre dann Essigsäure, gepaart mit dem Hydrür $\left.\begin{matrix}C_{12}H_3\\H\end{matrix}\right\}$; man hätte

$$\underbrace{\begin{pmatrix}C_{12}H_3O\,.\,C_2HO_2\,.\,O\\HO.\quad HO\end{pmatrix}}_{\text{Salicylsäure.}} \qquad \underbrace{\begin{pmatrix}\left.\begin{matrix}C_{12}H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2H\quad O_2\,.\,O\\HO\end{pmatrix}}_{\text{Salicylige Säure.}}$$

und sein Vermögen, Salze zu geben, läge nothwendig in seiner Natur, sowie es auch klar wäre, dass der Wasserstoff von $\left.\begin{matrix}C_{12}H_3O\\HO\end{matrix}\right\}$ durch Alkoholradicale ersetzbar ist. z. B.:

$$\begin{pmatrix}C_{12}H_3O\,.\,C_2HO_2\,.\,O\\C_2H_3\,.\,O\quad HO\end{pmatrix} = \text{Gaultheriaöl.}$$

Auch eine solche Verbindung muss sich natürlich noch als Säure verhalten.

Endlich wird man daran erinnert, dass eine gewisse Uebereinstimmung bestände zwischen gewissen gepaarten Säuren anderer Reihen und den vorliegenden, wenn man diese Annahme zugiebt.

Die gegenwärtig geläufigste Anschauung der Milchsäure z. B. und ihrer Homologen ist die, dass sie mit Aldehyden (Hydrüren) gepaarte Ameisensäuren sind; dieselbe Auffassung hat man u. a. von der Mandelsäure, und so hätte man etwa folgende Analogien:

$$\underbrace{\begin{pmatrix}C_2HO_2\,.\,C_2HO_2\,.\,O\\H.\quad HO\end{pmatrix}}_{\text{Glykolsäure.}}$$

$$\underbrace{\begin{pmatrix}C_2HO_2\,.\,C_4H_3O_2\,.\,O\\H.\quad HO\end{pmatrix}}_{\text{Milchsäure.}} \quad \underbrace{\begin{pmatrix}C_{14}H_5O_2\,.\,C_2HO_2\,.\,O\\H.\quad HO\end{pmatrix}}_{\text{Mandelsäure.}} \quad \underbrace{\begin{pmatrix}C_{12}H_3\,.\,C_2HO\,.\,O\\H.\quad HO\end{pmatrix}}_{\text{Salicylige Säure.}}$$

$$\underbrace{\begin{pmatrix}C_2HO_2\,.\,C_{10}H_9O_2\,.\,O\\H\quad HO\end{pmatrix}}_{\text{Leucinsäure.}}$$

Sehr von Interesse wäre es nun, zu wissen, worin die Isomerie der Oxybenzoësäure mit der Salicylsäure begründet ist, und die den anderen Homologen entsprechenden Isomeren kennen zu lernen.

Vielleicht ist diese Säure das der Anissäure vor-

ausgehende Glied, und sie lässt sich betrachten als $\left.\begin{matrix}C_2(C_{12}H_5O_2)O_2.O \\ HO\end{matrix}\right\}$, als eine, durch $C_{12}H_5O_2$ substituirte Ameisensäure.

Wenn hier von Radicalen geredet wurde, deren Verbindungen man im Uebrigen noch nicht kennt, so war von dem Grundsatze ausgegangen, dass es genügt, von einer Reihe ein Glied zu kennen, um darnach diese vollständig zu construiren, weil unmöglich ein Radical vereinzelt sein kann, sondern nach oben und unten homologe Glieder haben muss.

Ich werde nun auch das zweite, durch Spaltung des Phloretins entstehende Produkt einer näheren Untersuchung unterziehen, und dadurch zu einer bestimmteren Deutung des Phloridzins zu gelangen suchen. Schon jetzt ist die Ansicht nahe gelegt, dass es den neutralen Salzen der Phloretinsäure entspricht, in welchen die beiden Aequivalente durch die Aether $\underbrace{C_{12}H_5O_4.O}$ (dessen Alkohol $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_4.O \\ HO\end{matrix}\right\} = C_{12}H_6O_6$, Phloroglucin wäre) u. $\underbrace{C_{12}H_{11}O_{10}.O}$ (davon der Alkohol $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{11}O_{10}.O \\ HO\end{matrix}\right\} =$ Zucker) vertreten sind. Man hätte dann:

$$\underbrace{C_{42}H_{24}O_{20}}_{\text{Phloridzin.}} = \left(C_{18}H_8O_2\left\{\begin{matrix}O.C_{12}H_5O_4.O \\ O.C_{12}H_{11}O_{10}.O\end{matrix}\right.\right) \text{ und}$$

$$\underbrace{C_{30}H_{14}O_{10}}_{\text{Phloretin.}} = \left(C_{18}H_8O_2\left\{\begin{matrix}O.C_{12}H_5O_4.O \\ O.\ HO\end{matrix}\right.\right)$$

LXVII.

Notiz über die Achillaea-Säure.

Von

Prof. Dr. H. Hlasiwetz in Innsbruck.

(Aus den Sitzungsberichten der k. k. Akademie, Bd. XXIV.)

Die Achillaeasäure Zanon's wurde nach dessen Verfahren (Dies. J. Bd. XXXIX, S. 125) kürzlich in meinem La-

boratorium dargestellt, und ich hatte Gelegenheit, mit ihr einige Versuche anzustellen, die mich überzeugt haben, dass dieselbe nicht, wie man wohl vermuthet hat, Aepfelsäure ist.

Ich halte sie für Aconitsäure. Sie ist in dem Kraut an Kalk gebunden, und wurde aus der Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff abgeschieden. Die noch braune, sehr saure Flüssigkeit wurde mit Natron neutralisirt und neuerdings mit essigsaurem Bleioxyd gefällt.

Der wieder zersetzte Niederschlag gab eine nur schwachgefärbte Lösung der Säure. Diese hinterliess beim Verdunsten einen honiggelben Syrup, der auch nach langem Stehen nicht krystallisirte. Es zeigte sich, dass er beim Verbrennen auf Platin noch einen Rückstand hinterliess, und in Alkohol mit Hinterlassung eines Salzes, zum grössten Theile löslich war.

Dieses Verhalten wurde benützt, die freie Säure davon zu trennen. Der Rückstand, der nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung blieb, wurde wieder in Wasser aufgenommen und mit Bleizucker gefällt. Der Niederschlag war nun fast ganz weiss, und gab unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, eine farblose Lösung. Dieselbe zeigte nach dem Abdampfen auch nach langem Stehen keine Neigung zur Krystallisation. Es war wieder eine syrupartige Flüssigkeit geworden, die sich aber leicht in Alkohol und Aether löste. Die Aetherlösung unter der Luftpumpe verdunstet, hinterliess eine weiche amorphe Masse.

Dieses Verhalten der, an und für sich nur sehr schwierig krystallisirenden Aconitsäure wird vielleicht zum Theil auch dadurch bedingt, dass der Säure eine kleine Menge einer fremden Verbindung beigemischt ist, die mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung giebt (vielleicht eine Art Gerbsäure). Ich habe vergeblich versucht, durch fractionirte Fällung mit Bleizucker dieselbe ganz zu entfernen. Die letzten Niederschläge sind gewiss reiner, zeigen auch die Reaction nach dem Zersetzen viel weniger stark, aber ganz verschwunden war sie nicht.

Die möglichst gereinigte Säure ist nicht flüchtig, leicht öslich in Wasser, in Alkohol und Aether, von starkem, ein saurem Geschmack und sättigt die alkalischen Basen rollständig.

Die mit Kali und Ammoniak neutralisirten Lösungen rocknen gummiartig ein. Enthält die Säure noch viel ron dem gerbsäureartigen Nebenbestandtheil, so färben ich alkalisch gemachte Lösungen an der Luft gelbbraun. Kalkwasser wird in der Wärme von der Säure nicht getrübt. Die durch Sättigen mit kohlensaurem Kalk erhaltene Lösung gab eingedampft eine gelatinöse Masse, die nit wellenförmigen Erhöhungen eintrocknete.

Bleizuckerlösung gab einen flockigen weissen Niederschlag, der nicht krystallinisch wird.

Barytwasser erzeugt einen voluminösen weissen Niederschlag. Der Silberniederschlag der mit Ammoniak theilweise gesättigten Säure wurde am Licht schnell schwarz. Die von Zanon beschriebenen Verbindungen mit Kali und Natron könnten die halbsauren gewesen sein. Seine Beschreibung ihres Aussehens und Geschmacks passt ganz darauf.

Das Ammoniak- und Magnesiasalz erhielt auch er amorph. Dagegen giebt er an, dass die Säurelösung von Bleizucker nicht gefällt werde.

LXVIII.
Ueber einige Derivate der Gallussäure.

Von

Karl Nachbaur.

(Aus d. Sitzungsbericht. der k. k. Akademie d. Wissensch., Bd. XXIV.)

Auf Veranlassung des Herrn Professor Hlasiwetz und unter seiner Leitung habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, um zu ermitteln, ob sich in die Gallussäure nicht ternäre Radicale einführen lassen.

Diese Frage war zunächst veranlasst durch die Entdeckung einer interessanten Säure von Herrn Professor Rochleder in Prag, die ihrer Zusammensetzung nach aufgefasst werden konnte als Gallussäure, worin drei Aequivalente Wasserstoff durch drei Aequivalente Acetyl ersetzt sind.

Herr Professor Rochleder machte diese Mittheilung an Herrn Professor Hlasiwetz und drückte den Wunsch aus, darüber Versuche ausgeführt zu wissen, die vielleicht die Zusammensetzung dieses Körpers durch die Synthese ausser Zweifel stellen könnten.

Mit der Ausführung dieser Versuche betraut, bin ich in der Lage, hierüber mittheilen zu können, dass es ohne Schwierigkeit gelingt, den Wasserstoff der Gallussäure durch organische Radicale zu substituiren.

Ich habe auf diese Weise nachstehende Verbindungen mit Acetyl, Butyryl und Benzoyl erhalten.

Das Verfahren bestand allgemein darin, dass die Chlorüre dieser Radicale mit Gallussäure in einem Kolben zusammengebracht wurden, der, mit einem Kühlapparate verbunden, gestattete, dass die abdunstende Flüssigkeit sich condensirend immer wieder zurückfloss. Nach beendigter Einwirkung wurde auf dem Wasserbade der Ueberschuss der Chlorüre verjagt und die zurückbleibende Masse durch Umkrystallisiren gereinigt.

Tetracetylgallussäure.

Ein Loth Gallussäure wurde in einem Kolben mit so viel Acetylchlorür zusammengebracht, dass das Gemenge einen dicken Brei bildete, der Kolben an die Ausflussöffnung eines Kühlapparates angesteckt und im Wasserbade erwärmt. Ehe die Temperatur des Wassers den Siedepunkt erreichte, begann die Masse zu schäumen unter reichlicher Entwicklung von Salzsäure- und Acetylchlorürdämpfen, welche letztere jedoch in dem Kühlapparate sich condensirten und wieder in den Kolben zurückflossen. Allmählich wurde die Masse dünnflüssiger und die Salzsäureentwickelung liess nach. Es wurde dann so lange digerirt, bis in dem Kolben keine Krystalle von Gallusäure

mehr wahrgenommen werden konnten, und die Masse eine homogene Lösung darstellte.

Als dieser Punkt erreicht war, wurde der Kolben abgenommen, die gelbe ölartige Flüssigkeit in eine Schale ausgegossen und auf dem Wasserbade das überschüssige Acetylchlorür verjagt. Mit dem Entweichen desselben wurde die Masse dickflüssiger und erstarrte in kurzer Zeit. Der Rückstand war, nachdem man keinen Essigsäuregeruch mehr wahrnahm, hart und krystallinisch. Um ihn zu reinigen, wurde er in siedendem Wasser gelöst, die Lösung in eine Schale gebracht und erkalten gelassen. Schon beim Umgiessen aus einem Gefäss in das andere trübte sie sich von ausgeschiedenen mikroskopischen Krystallen, welche schnell zu grösseren Nadeln anschossen. In einer halben Stunde war die Krystallisation beendigt, da die Substanz in kaltem Wasser fast unlöslich ist. Die Krystalle wurden von der klaren Mutterlauge zwischen Papier abgepresst und unter dem Recipienten der Luftpumpe getrocknet. Es sind glänzende, farblose, zerreibliche Nadeln, die sich kaum in kaltem, schwierig in heissem Wasser lösen. In Alkohol und Aether sind sie leicht löslich.

Ihre wässerige, erkaltete, sauer reagirende Lösung giebt mit einer Lösung von sublimirtem Eisenchlorid eine ledergelbe Fällung; die darüberstehende Flüssigkeit ist grün. Nach der Neutralisation mit Ammoniak erhält man eine Tintenreaction.

Bleizucker giebt einen weissen Niederschlag. Die Lösung muss hiebei mit Alkohol versetzt werden, um das schnelle Herauskrystallisiren der Substanz und damit das Verdecken der Reaction zu vermeiden.

Dreibasisch essigsaures Bleioxyd fällt ebenfalls einen weissen Niederschlag.

Reiner, oxydfreier Eisenvitriol giebt keine Färbung.

Silbersolution wird nach Zusatz von Ammoniak reducirt.

Aetzalkalien färben an der Luft roth.

Mit Manganchlorür und Quecksilberchlorür entsteht kein Niederschlag.

Beim Liegen an der Luft verwittern die Krystalle.

Bei etwa 170° schmilzt die Substanz und es tritt ein starker Geruch nach Essigsäure auf.

Auf dem Platinblech erhitzt, zersetzt sie sich; das Acetyl entweicht als Essigsäure, und es bleibt eine glänzende, schwer verbrennliche Kohle.

Man erhält durch trockene Destillation keine substituirte Pyrogallussäure.

Die Substanz wurde lufttrocken und nach dem Trocknen bei 100° analysirt.

a) Lufttrocken:

I. 0,286 Grm. Substanz gaben 0,544 Grm. Kohlensäure und 0,1117 Grm. Wasser.

II. 0,4875 Grm. Substanz g... en 0,546 Grm. Kohlensäure und 0,118 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		II.
C		51,79
H		4,56

I. 0,299 Gr... ...ien Krystalle verloren bei 100° 0,0075 Gr...

II. 0,3369 G..n. ... lufttrockenen Krystalle verloren bei 100° 0,0084 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

I.	II.
2,51	2,49

b) Bei 100° getrocknet:

I. 0,257 Grm. gaben 0,502 Grm. Kohlensäure und 0,106 Grm. Wasser.

II. 0,222 Grm, gaben 0,230 Grm. Kohlensäure und 0,096 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.
C	53,04	52,82
H	4,50	4,35

Diese Zahlen entsprechen am besten den Formeln:

$$C_{30}H_{14}O_{18} \text{ und } C_{30}H_{14}O_{18} + HO.$$

Man hat dann *a* lufttrocken:

		Berechn.	Gef. im Mittel.
C_{30}	180	51,87	51,83
H_{15}	15	4,32	4,46
O_{19}	152	43,81	43,71
	347	100	100

b) Bei **100⁰** getrocknet:

		Berechn.	Gef. im Mittel.
C_{30}	180	53,25	52,93
H_{14}	14	4,14	4,42
O_{18}	144	42,61	42,65
	388	100	100

		Berechn.	Gef. im Mittel.
$C_{30}H_{14}O_{18}$	338	97,47	—
HO	9	2,53	2,50
	347	100	100

$$C_{30}H_{14}O_{18} = \underbrace{C_{14}H_6O_{10}}_{\text{Gallussäure.}} - 4H + 4C_4H_3O_2$$

$$= C_{14}\left\{\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} O_{10}.$$

Wird die Tetracetylgallussäure über 100⁰ erhitzt, so tritt Zersetzung ein unter Entwickelung von Essigsäuredämpfen.

Auch bei den Versuchen, Salze der Säure mit starken Basen darzustellen, erfolgt Zersetzung.

Ich machte Versuche mit Baryt, Zinkoxyd und Ammoniak. Kohlensaurer Baryt wurde in die heisse Lösung der Säure eingetragen, bis kein Aufbrausen mehr erfolgte. Schon beim Verdunsten auf dem Wasserbade empfand man den Geruch der Essigsäure und es hinterblieb eine gummiartige, rissig eintrocknende Masse, die sich im Wesentlichen als gallussaurer Baryt herausstellte. Auf die nämliche Art versuchte ich die Zinkverbindung darzustellen. Der Erfolg war derselbe; es hinterblieb eine amorphe Masse von unreinem gallussauren Zinkoxyd.

In eine Lösung der Säure in sehr starkem Alkohol wurde Ammoniakgas geleitet, bis sich eine feste Verbinduug ausschied, die zwischen Papier ausgepresst und unter der Luftpumpe getrocknet wurde. An der Luft wurde diese Verbindung schnell bräunlich. Sie gab bei der Analyse Zahlen, die dem gallussauren Ammoniak sehr nahe kamen.

Nach Hlasiwetz erhält man leicht eine krystallisirte Verbindung der Gallussäure mit Harnstoff. Durch diesen

Umstand angeregt, versuchte ich eine Verbindung der Tetracetylgallussäure mit Harnstoff darzustellen. Ein Ueberschuss von Harnstoff (4 Theile) wurde zu diesem Zwecke mit einem Theile Gallussäure warm gelöst. Beim Abkühlen schieden sich nadelförmige, farblose Krystalle aus, die beim Erhitzen mit Aetzkalk Ammoniak abgaben.

Diese Krystalle sind leichter löslich in Wasser, als die Säure allein.

Mit Ammoniak und Luft geschüttelt färbt sich die Lösung röthlich, später braun.

Verdünnte Schwefelsäure zersetzt die Verbindung unter Auscheidung von Krystallen der Tetracetylgallussäure.

0,201 Grm. Substanz gaben 0,3545 Grm. Kohlensäure und 0,090 Wasser.

0,195 Grm. wurden mit Natronkalk geglüht und das gebildete Ammoniak im 10 C. C. Schwefelsäure, die 0,4608 Grm. SO_3 enthielten, aufgefangen.

10 C. C. dieser Schwefelsäure wurden von 22,6 C. C. der Probenatronlauge gesättigt. Nach der Operation bedurfte es noch 20,6 C. C.

Aus diesen Resultaten ergiebt sich die Zusammensetzung der Verbindung:

$$C_{30}H_{14}O_{18} + C_2H_4N_2O_2.$$

Diese Formel verlangt:

	Berechn.	Gefunden.
C	48,24	48,05
H	4,52	4,81
N	7,03	7,27
O	40,21	—

Sie entspricht demnach der Verbindung des Harnstoffes mit der reinen Gallussäure.

Triacetylgallussäure.

Diese Verbindung wurde erhalten, als einmal eine unzureichende Menge von Acetylchlorür zur Zersetzung verwendet worden war. In diesem Falle, wo man nach der Reaction, die sonst ganz wie bei der vorigen Verbindung verläuft, noch Kryställchen der Gallussäure in der dicklichen Flüssigkeit suspendirt sieht, bleibt die Masse nach dem Erwärmen im Wasserbade lange weich und

zähe. Erst nach tagelangem Stehen an der Luft wird sie bröcklig und zerreibbar. Löst man sie in Wasser auf, so bemerkt man vor Allem eine viel grössere Löslichkeit.

Die aus der Lauge anschiessenden Krystalle sind körnig, die Ausbeute geringer und die Mutterlauge enthält noch eine bedeutende Menge einer in feinen Prismen krystallisirenden Substanz, die im Wesentlichen unreine Gallussäure ist. Die körnigen Krystalle wurden durch Umkrystallisiren gereinigt.

Wie schon bemerkt, ist diese Säure leichter löslich in Wasser als die Tetracetylgallussäure; leicht löslich in Weingeist und Aether. Die wässerige Lösung färbt Lakmus entschieden roth.

Eisenchlorid giebt eine dunkelgrüne Färbung der Flüssigkeit.

Schwefelsaures Eisenoxydul färbt schwach grünlich, Manganchlorür und Quecksilberchlorid lassen unverändert.

Aetzalkalien färben an der Luft roth.

Silbersolution wird beim Kochen reducirt.

Bleizucker bewirkt einen weissen Niederschlag.

Die Substanz wurde bei 100° getrocknet analysirt.

I. 0,202 Grm. gaben 0,391 Grm. Kohlensäure und 0,078 Grm. Wasser.

II. 0,1775 Grm. gaben 0,339 Grm. Kohlensäure und 0,0665 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.
C	52,78	52,67
H	4,29	4,21

Diese Analysen verlangen für den Körper die Formel:

$$C_{26}H_{12}O_{16} = C_{14}\left\{\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} O_{10}.$$

Nach dieser Formel berechnet sich:

		Gef. im Mittel.
C	52,76	52,72
H	4,05	4,25
O	43,25	

Vermischt man eine wässerige Lösung der Substanz mit Bleizuckerlösung, so fällt ein flockiger Niederschlag heraus, der der Menge nach ziemlich gering ist. Filtrirt man diesen ab, so entsteht nach kurzer Zeit eine allmählich sich vermehrende Fällung, die pulverig ist, und einen Stich ins Gelbe hat.

Der Gehalt an Bleioxyd betrug in dieser Verbindung in 100 Theilen 43,32 und 43,30, was einer Verbindung von

$$C_{28}H_{12}O_{16} + 2PbO$$

ziemlich nahe kommt. Diese verlangt 42,96 p. C. Bleioxyd.

Eine Harnstoffverbindung war von diesem Körper nicht in genügender Reinheit zu erhalten. Sie krystallisirt erst bei grosser Concentration der Lauge und ist dann immer durchwachsen mit Harnstoffkrystallen, die sich bei der grossen Löslichkeit der Verbindung selbst nicht ganz trennen lassen.

Dibutyrylgallussäure.

Die Einwirkung des Butyrylchlorürs auf Gallussäure geht unter denselben Erscheinungen vor sich, wie die mit Acetylchlorür. Beim Verdampfen des überschüssigen Chlorürs erstarrt nicht die ganze Masse so gleichförmig wie bei den vorhergehenden Verbindungen, sondern es bildet sich zuerst auf der Oberfläche eine Haut, von der aus dann der Körper allmählich fest wird. Nach dem Erkalten bildet er einen harten krystallinischen Kuchen. Beim Sieden mit Wasser löst sich der kleinste Theil; die Hauptmasse bleibt geschmolzen am Boden des Gefässes.

Besser gelingt das Umkrystallisiren, wenn man die Masse in Weingeist löst und dann so viel Wasser zusetzt, dass sich die Flüssigkeit eben trüben will. Man erhält beim Abkühlen feine prismatische Krystalle, vollkommen farblos, von schwachem Buttersäuregeruch. Aus starkem Alkohol, in dem die Masse sehr löslich ist, krystallisirt sie in solideren drusig verwachsenen Prismen. Die Krystalle wurden unter der Luftpumpe getrocknet; im Wasserbade schmilzt der Körper.

I. 0,192 Grm. Substanz gaben 0,411 Grm. Kohlensäure und 0,107 Grm. Wasser.

II. 0,281 Grm. gaben 0,597 Grm. Kohlensäure und 0,149 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.
C	58,33	57,94
H	6,13	5,89

Diese Zahlen lassen sich nur auf eine Verbindung beziehen, wo in dem Molekül der Gallussäure 2H durch $2C_8H_7O_2$ ersetzt sind.

Die Formel ist sodann:

$$C_{14}\left\{\begin{matrix} C_8H_7O_2 \\ C_8H_7O_2 \\ H \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\}O_{10} = C_{30}H_{18}O_{14}$$

und sie verlangt:

	Berechnet.	Gef. im Mittel.
C	58,06	58,13
H	5,80	6,01
O	36,13	35,86

Die alkoholische Lösung reagirt sauer.

Eisenchlorid giebt in derselben eine intensiv grüne Färbung.

Alkoholische Bleizuckerlösung trübt die Lösung schwach.

Schwefelsaures Eisenoxydul lässt unverändert.

Mit Aetzalkalien wird die Lösung an der Luft roth.

Silbersolution giebt nach Zusatz von Ammoniak einen weissen Niederschlag, der sich schnell reducirt.

Benzoylgallussäure.

Der Rückstand von der Einwirkung des Benzoylchlorürs auf Gallussäure ist warm eine zähe Masse, die lange die letzten Theile des Chlorürs zurückhält. Sie ist in Wasser ganz unlöslich, wird von Alkohol fast in allen Verhältnissen aufgenommen und durch Wasser aus solcher Lösung milchig gefällt. Diese Löslichkeitsverhältnisse erschweren ihre Reinigung so, dass die Angaben, die ich

über ihre Zusammensetzung machen kann, nur ungefähre sind.

Wenn die alkoholische Lösung an der Luft freiwillig verdunstet, so bilden sich bei ziemlicher Concentration der Flüssigkeit krümliche Ausscheidungen, die zwischen Leinwand von der dicken klebrigen Lauge abgepresst wurden. Es dauert aber sehr lange, bis die letzten Spuren von Alkohol aus der Masse entfernt sind, zumal bei etwa 50° in den Blasenräumen, die sich in der dicklichen Masse bilden, schon kleine Benzoësäurespiesse wahrgenommen werden können.

Bei 100° bildet sich auf der Masse bald eine Auswitterung von Benzoësäure.

Es gelang auch nicht, Verbindungen von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

Mit Eisenchlorid entsteht eine intensiv grüne Färbung.

Die weingeistige Lösung giebt folgende Reactionen.

Alkoholische Bleizuckerlösung fällt einen käsigen weissen Niederschlag.

Aetzalkalien färben die Lösung an der Luft roth.

Schwefelsäure löst den Körper erwärmt mit röthlicher Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser fallen Benzoësäurekrystalle heraus.

Die Analysen von Substanzen, die mit möglichster Vermeidung der Zersetzung durch Wärme dargestellt waren, ergaben nach zwei Bereitungen:

	I.	II.
C	65,32	64,69
H	5,06	4,50

Die Rechnung verlangt für

$$C_{14}\left(\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H_5\end{matrix}\right)O_{10} \quad C\ 61{,}31 \quad H\ 3{,}64$$

für $$C_{14}\left(\begin{matrix}(C_{14}H_5O_2)_2\\H_4\end{matrix}\right)O_{10} \quad C\ 66{,}66 \quad H\ 3{,}61$$

„ $$C_{14}\left(\begin{matrix}(C_{14}H_5O_2)_3\\H_3\end{matrix}\right)O_{10} \quad C\ 60{,}70 \quad H\ 3{,}73$$

Man sieht, dass das Produkt, welches 2 Aeq. Benzoyl enthält, den gefundenen Werthen am nächsten kommt.

Die Eigenschaften einer solchen substituirten Gallussäure erinnern sehr an das natürliche Benzoëharz, und es

ist nicht unmöglich, dass dieses eine ähnliche substituirte Verbindung ist, die beim Erhitzen gerade so wie das geschilderte Präparat des Benzoyl als Benzoësäure absublimiren lässt. Eine weingeistige Lösung der Benzoë giebt mit Eisenchlorid versetzt ebenfalls eine grüne Farbenreaction.

LXIX.

Vergleichung und tabellarische Zusammenstellung des Stachelberger Mineralwassers im Canton Glarus, mit einigen andern Schwefelwässern.

Von

R. Theod. Simmler.

In meiner Abhandlung über das Stachelberger Mineralwasser (Dies. Journ. Bd. LXXI, p. 1.) erwähnte ich am Schlusse, dass ich die Vergleichung mit einigen andern Mineralquellen derselben Gattung, welche noch zur Abrundung der ganzen Arbeit dienen sollte, wegen der schon allzu grossen Ausdehnung des Manuscripts lieber separatim veröffentlichen werde. — Hiermit lasse ich die Vergleichung in 2 Tabellen nebst Commentar nachfolgen, mir wohl bewusst, dass diese Bogen eigentlich keine besondere wissenschaftliche Leistung enthalten und ohne Rücksicht auf die frühere Abhandlung etwas isolirt dastehen. Hie und da habe ich freilich einige theoretische Betrachtungen mit eingeflochten, doch soll wesentlich der ganze Commentar nur dazu dienen, den Blick an ein etwas mehr systematisches Durchgehen der Tabellen zu gewöhnen. — Sollten diese Tabellen, trotz ihrer Unvollständigkeit, dem Arzte auch nur einigermassen willkommen sein; sollten sie selbst weiter nichts erzwecken, als der Stachelberger-Quelle ihren wohlverdienten Ruf auf's Neue chemisch zu

begründen, so würde ich mich dadurch für die nicht unbedeutende Mühe vollkommen entschädigt halten.

Es ist gar nicht leicht eine anschauliche Vergleichung mehrer Mineralwasser nach Analysen verschiedener Chemiker anzustellen, denn mit dem blossen Nebeneinanderstellen der Resultate ist es nicht gethan, gerade weil die Chemiker die einzelnen einfachen und binären Bestandtheile oft so sehr abweichend zusammensetzen.

Das Rationellste wäre jedenfalls die direkten Ergebnisse miteinander zu vergleichen, d. h. die Bestandtheile in elementärer, höchstens binärer Form neben einander zu stellen; allein allen Wünschen könnte man dadurch doch nicht entsprechen; am wenigsten wäre wohl dem Arzte damit gedient, der ganz bestimmt wissen will, ob und wie viel Gyps, kohlens. Kalk, kohlens. Magnesia, schwefels. Magnesia, schwefels. Natron, Chlornatrium, Jodnatrium etc. ein Mineralwasser enthält; da aber die Bestimmung dieser nähern Bestandtheile immer noch einer Unsicherheit und Willkür unterworfen ist, so kann ein wissenschaftliches Verfahren bis jetzt nur in der ersten Vergleichungsart gesucht werden.

Für die Vergleichung der Schwefelwasser ist besonders zu merken, dass eigentlich nur alkalische Schwefelwasser mit alkalischen verglichen werden können und nicht mit solchen, die blossen Schwefelwasserstoff als absorbirtes Gas enthalten. Leider haben nicht alle Analytiker hierauf Rücksicht genommen und führen manchmal den hepatischen Schwefel alkalischer Schwefelwasser auch nur als Schwefelwasserstoffgas an, wodurch natürlich ihre Zusammenstellung der Bestandtheile keine richtige mehr sein kann, gewöhnlich fällt der Gehalt an kohlens. Natron oder kohlens. Kalk zu hoch aus Auch in therapeutischer Hinsicht muss es zweierlei sein, eine Heparlösung zu trinken — oder ein blos mit Hydrothiongas imprägnirtes Wasser.

In den nachfolgenden Tabellen findet man nun die Analyse des Stachelberger - Wassers zusammengestellt mit den Analysen von 17 Schwefelwassern aus den verschiedensten Gegenden, allerdings mit besonderer Berücksich-

tigung der schweizerischen und deutschen Heilquellen. Wie begreiflich ist Tabelle II. zuerst entworfen worden, aus der dann Tabelle I. auf mühsamem Wege durch Rechnung hervorgegangen ist.

Was die Wahl der zur Vergleichung gezogenen Schwefelquellen betrifft, so liess ich mich von drei Gesichtspunkten leiten:

1) Sollten wo möglich nur solche Mineralwasser zusammengestellt werden, die mit der Stachelbergerquelle in chemischer Beziehung in die gleiche Categorie gehören, also nur *alkalische* Schwefelwasser; da aber, wie schon erwähnt, viele Analytiker in ihren Beschreibungen sich nicht deutlich genug ausgesprochen haben, so wurden mitunter auch solche aufgenommen, die der Analyse nach nur freien Schwefelwasserstoff, diesen jedoch in *bedeutender* Menge enthalten. 2) Sah man auch auf solche Quellen, die bereits als Heilbäder in der Schweiz wie in dem Auslande sich einen Ruf erworben, wodurch diese Tabellen auch dem medicinischen Publikum einiges Interesse abgewinnen dürften, und 3) war es mein Bestreben, Analysen zusammenzustellen, die in der Zeit der Ausführung nicht allzusehr von einander abstehen; denn eine Analyse aus dem 1. Decennium dieses Jahrhunderts kann einer aus dem 3. in Beziehung auf Ausführung und Präcision unmöglich mehr adaequat sein. Sind Quellen mehrmals analysirt worden, so habe ich daher, wenn mir dies bewusst war, immer die letzte Analyse gewählt, so bei Schinznach, Gurnigel, Lostorf, Aachen, Weilbach,*) Nenndorf. Die Ana-

*) Von Weilbach ist zu Anfang dieses Jahres eine neue Analyse durch Fresenius publicirt worden, (s. dies. Journ. Bd. LXX, pg. 1), die allerdings von der Will'schen aus dem Jahre 1851 um einige 100tel, mitunter auch 10tel p. M. in den meisten Bestandtheilen abweicht. Da aber meine Tabellen schon vor 2 Jahren entworfen waren, so hätte ich einiger spurweis vorkommender Substanzen wegen mehrere neue Spalten einschalten müssen, wesshalb ich die Will'sche Analyse beizubehalten beschloss, um so mehr, als im Schwefelwasserstoffgehalt eine erhebliche Aenderung sich nicht ergeben hat.

lysen von Nr. 11 an sind alle zu Anfang des 5. Decenniums von anerkannten Chemikern ausgeführt worden. Schwarzsee und Bex möchten vielleicht die einzigen sein, die nicht mehr in's Niveau dieser Vergleichungen gehörten, doch ist mir leider ganz unbekannt zu welcher Zeit ihre Analyse unternommen wurde.

Es ist noch zu erwähnen, dass diese Tabellen die Analysen p. M. berechnet angeben, d. h. sie geben an, wie viel von einem jeden der resp. Bestandtheile in 1000 Th. Wasser vorkommen. Leider ist die grossartige Zusammenstellung von Mineralwasseranalysen im Handwörterbuche der Chemie von Liebig und Kopp auf Grane per 7680 Gran oder 1 Pfund Wasser bezogen, was ihr das Interesse in wenigen Jahren fast gänzlich benehmen wird. Da ich die Analysen Nr. 5, 6, 7 und 9 der erwähnten Zusammenstellung entnommen habe, so will ich noch anführen, wie ich die Gewichts- und Volumtheile p. M. berechnet habe.

Die Gewichtsmengen aller festen Bestandtheile wurden einfach mit 0,13 multiplicirt, weil $\frac{1}{7680} = \frac{0,13}{1000}$. Bei der Reduction der Volummengen der Gase auf Gewichtsmengen p. M. war ich etwas in Verlegenheit, da in den Tabellen des Handwörterbuchs gar nicht erwähnt ist, was für Cubikzolle gemeint seien. Ich entschloss mich Pariser-Cubikzolle anzunehmen und führte darnach die Rechnung folgendermassen aus: 1P. Cz = 19,83 C. C., es ist also das Gasvolum durch Multiplication mit 19,83 erst in C. C. zu verwandeln, sodann führt man es nach bekannter Formel auf die Temperatur 0° und den Druck bei 760 M. M. zurück und berechnet hierauf das Gewicht der betreffenden Gasart in Grammen, wofür Tabellen vorhanden sind, z. B. in Fresenius quantitat. Analyse, 3. Aufl. p. 610.

Weiss man dann, wie viel Gramm Schwefelwasserstoff, Kohlensäure etc. in 7680 Gran Wasser enthalten sind, so bietet die p. m. Berechnung keine Schwierigkeiten mehr, denn 7680 Gran Nürnb. Medicinalgewicht = 477 Grammes. — Ist aber meine erste Annahme unrichtig und bedeuten die Cubikzoll der Tabellen des Handwörterbuchs rheinländi-

sches resp. preussisches Maass, dann haben auch die Gewichtsmengen des HS und der CO_2 in Nr. 5, 6, 7 und 9 meiner Zusammenstellung nur annähernden Werth, sie sind um 97,9 p. m. zu gross, weil 1 rhein. Cz. nur = 17,89 C. C.

Die übrigen 13 Analysen standen mir schon p. Mill. berechnet zu Gebot: sie sind theils Originalschriften theils chemischen Zeitschriften, theils den Jahresberichten von Liebig und Kopp entnommen worden.

Unsern Blick jetzt zunächst auf Tab. I. und die physikalischen Verhältnisse werfend, gewahren wir, dass Stachelberg unter die kältern Quellen gehört. Die *Temperatur* einer Quelle ist Funktion ihrer Erhebung über Meer und der Tiefe ihres unterirdischen Canales. Da nun bei den meisten Mineralquellen unserer Tafel auch die Meereshöhe citirt ist, so können wir mit Hülfe der Temperatur sogleich erkennen, welche Quelle tiefer, welche weniger tief aus dem Gebirge kommen müsse. Gurnigel und Schwarzsee z. B. sind einige 100 Meter höher gelegen als Stachelberg und besitzen dessen ungeachtet eine höhere Temperatur, wesshalb wir schliessen können, die beiden ersten Quellen müssen einen tiefern Ursprung in dem Gebirge haben als das Stachelberger Wasser und wahrscheinlich wird auch in Folge dessen ihre *Wassermenge* bei weitem geringern Variationen unterworfen sein, als die der letztern. Betreff derselben muss Stachelberg wahrscheinlich hinter alle 17 übrigen Quellen gesetzt werden, wenn ich auch nur noch für Nenndorf Zahlenwerthe anführen konnte. Die auffallend geringe Wassermenge steht vielleicht, abgesehen von der hohen Lage, in innigem Zusammenhang mit der Zerrissenheit und dem local abnormen Bau des Gebirges*) (vergl. den geologischen Abschnitt in der frühern Abhandl.), so dass von Bohrversuchen, wie sie früher mit vielen Geldopfern vom Besitzer unternommen wurden, nichts zu erwarten steht.

*) Eine andere Schwefelquelle, die blos 1½ Stunden von Stachelberg entfernt, über Luchsingen (siehe das geogn. Profil in der frühern Abhandl. p. 35) quillt, zeichnet sich durch ihre Sparsamkeit des Fliessens so aus, dass man sie einer weitern Beachtung bis jetzt nicht gewürdigt.

Interessant ist es zu bemerken, wie sämmtliche hier angeführte Schwefelquellen der Schweiz aus *jurassischen Schichten* ihren Ursprung nehmen, doch giebt es auch welche, die in der Trias liegen, wie Alveneu in Graubündten, deren Zusammensetzung ich aber nirgends auffinden konnte. Ebenfalls in der Trias und im untern Jura liegen die deutschen Bäder Crailsheim und Nenndorf — Aachen gehört der Grauwacke an, in welchen Formationen aber die übrigen Quellen ausser Bagnères-de-Luchon und Viterbo gelegen sind, konnte ich leider nicht mit Bestimmtheit in Erfahrung bringen. Diese Uebersicht lehrt uns, dass sich sowohl im sedimentären wie im eruptiven Gebirge diejenigen Bedingungen vereinigt finden können, welche die Bildung von Schwefelwasserstoff oder Heparquellen ermöglichen. Dass in sedimentären Formationen die obern Trias — und untern Juraetagen der Schwefelquellenbildung besonders günstig sein müssen, ergiebt sich leicht aus dem charakteristischen Vorwalten der Sulfate, besonders des Gypses mit gleichzeitigem Vorkommen bituminöser Mergelschichten. Schwieriger dagegen erklärt sich die Bildung von Heparwassern im sogenannten Primitiv- oder Granitgebirge und hat auch in der That die Entstehung der Eaux sulfureuses der Pyrenäen zu mannigfaltigen Controversen unter französischen Chemikern Anlass gegeben.*) — Ein Vorzug ist es jedenfalls für eine Mineralquelle überhaupt, wenn sie aus ältern, seien es nun sedimentäre oder eruptive, Formationen ihren Ursprung nimmt, indem man ihr von vorneherein grössere Constanz in allen ihren Verhältnissen zuschreiben kann. — Die Quellen von Brussa befinden sich bekanntlich unter sehr veränderlichen und störenden Verhältnissen, und wenn auch ihre Umgebung nach den geologischen Karten aus jüngern Sedimentärgebilden besteht, so deutet doch die hohe Temperatur (83° C.) und der ungewöhnlich hohe Kieselerdegehalt auf einen vulkanischen Bildungsheerd.

Da das specifische Gewicht eines Mineralwassers stets Funktion des Gehalts an fixen Bestandtheilen, sowie der

*) Siehe Neues Jahrb. d. Geol. u. Mineralg. von Leonhard und Bronn. 1855. 721.

Menge und Art der absorbirten Gase ist, man aber die Gesetze der Influenz dieser Factoren keineswegs genau kannte, so bietet eine Vergleichung hier kein Interesse.*)

*) Bei Mineralwassern von nicht sehr erheblichem Gehalt, sowohl an Gas wie an fixen Bestandtheilen, muss allerdings das spec. Gew. die letztern mehr oder weniger genau indiciren; man darf nämlich vom spec. Gewicht nur eine Einheit abziehen, so ist der Rest gleich der Summe gelöster Bestandtheile. Sehr selten trifft man bei Vergleichungen auf diese Uebereinstimmung, entweder weil das Wasser sehr reich an festen Stoffen oder Gasen und daher ein „Amplificationscoëfficient" influirt, dessen Grösse man nicht kennt, oder weil die Bestimmung der Summe fester Bestandtheile unrichtig war. — *Amplificationscoëfficient* nenne ich die variable Grösse, mit der man ein gewisses Volum eines reinen Lösungsmittels (bei einer best. Temp.) multipliciren muss, um nach der Auflösung einer bestimmten Quantität einer Substanz das Volum der resultirten Lösung bei derselben Temperatur zu erhalten. Der Amplificationscoefficient giebt also an, um wie viel sich die Flüssigkeit durch den Auflösungsprocess *erweitert* oder ausgedehnt habe. Mit Hülfe dieses Coëfficienten und des spec. Gewichts lässt sich dann leicht der Gehalt an aufgelöster Substanz genau berechnen. Ist $v =$ dem Volum einer Wassermenge, deren Gewicht $= v_p$, $V =$ dem Volum der Lösung, entstanden durch Auflösen des Gewichtes P einer gewissen Substanz, so ist nach obiger Definition der Amplificationscoëfficient $A = \frac{V}{v}$. $V = \frac{g}{s}$ ist eine bekannte Formel für das Volumen irgend eines Körpers, wenn g das absolute, s das spec. Gewicht bedeutet; es ist daher auch $A = \frac{g}{v \cdot s}$. Das absolute Gewicht einer Lösung ergiebt sich aus den Componenten $v_p + P = g$, daher $P = g - v_p$, oder $P = V \cdot s - v_p$; da nun v, resp. v_p als messende Volums- und Gewichtseinheit angenommen worden, so wird $P = A \cdot s - 1$ und $s = \frac{P+1}{A}$. Es gelten auch die Formeln $P' = \frac{100\,(As - 1)}{As}$ für den Procentgehalt und $C = s - \frac{1}{A}$ für die Concentration, d. h. für die Gewichtsmenge P in der Volumseinheit v der Lösung. Für Gase ist A im Verhältniss zu P in der Regel bedeutend grösser als bei festen Körpern, selbst wenn man die Sättigungsstufen annimmt, es ist daher ein Gas sogar im Stande das spec. Gewicht der Flüssigkeit unter die Einheit zu drücken, wie z. B. Ammoniakgas, bei dem A im 30,3 procentigen Zustand der Ammoniakflüssigkeit nach Carius Untersuchungen über die Ammoniakabsorption (Liebig's Ann. Bd. 99, p. 149) = 1,60 während P = 0,4352, woraus s = 0,8970. (Nach Carius's hat nämlich 1 Vol. chem. reines Wasser bei

Um zu den chemischen Verhältnissen überzugehen, so nimmt in Beziehung auf den *Gehalt an festen Bestand-*

0° C. u. 760 M. M. u. dem spec. Gew. 0,897 d. Ammoniakflüssigkeit = 571,36 Vol. NH_3 verschluckt.) Für eine bei 0° und 755 M. M. gesättigte Ammoniaklösung ist das spec. Gew. nach Carius = 0,8535, dabei hat 1 Vol. das 1049,6fache NH_3 verschluckt, woraus A = 2,106 u. P = 0,7978 grm. = 113 G. Pc. Im Uebrigen ist festgestellt worden, dass V fast niemals gleich wird v + v' (v' = dem Volum des festen Körpers oder des Gases) sondern meist kleiner bleibt, es tritt also sowohl bei der Lösung, noch weit mehr bei der Absorption eine *Contraction* = (v + v') — V ein und darum ist das resultirende spec. Gewicht (S) einer Lösung oder Absorption niemals = dem arithmetischen Mittel, sondern in der Regel höher als dasselbe; $S \overset{non}{=} \frac{vs + v's'}{v + v'}$ sondern $S = \frac{vs + v's'}{V}$. Dies Verhalten hat Kremers neuerdings in einer sehr präcisen Arbeit (Poggendorff's Ann. Bd. XCV, p. 110) bestätigt. Das spec. Gewicht einer Lösung von erheblichem Gehalt kann daher den Gehalt weder direct durch den Decimalbruch anzeigen, noch steht derselbe mit jenem in einfacher Proportion, wie dies von Michel und Krafft behauptet wurde. (Jahresb. v. L. u. K. 1854. 295). Die Contraction resp. Dilatation, falls eine solche vorkommt, ist unserm Amplificationscoëfficienten, wie man sieht, implicirt und man hat daher auf dieselben keine besondere Rücksichten zu nehmen. Hierbei übersehe ich nicht, dass es gerade die Existenz einer solchen Contraction, resp. Dilatation ist, die sich der rein theoret. Ableitung des sp. G. von Lösungen entgegensetzt. Leider zeigt die Contraction durchaus kein proportionales Zu- oder Abnehmen mit den Werthen von P und ein bestimmtes Gesetz ist bis jetzt noch nicht aufgefunden worden. Mit Zugrundlage der Kremers'schen Zahlenwerthe in Poggendorff's Ann. Bd. XCIX, p. 444. (vgl. auch Bd. C, p. 394) hat man für eine Lösung von wasserfreiem Chlorbaryum bei 19,5° mit dem spec. Gewicht s = 1,2837, A = 1,0551, daher P = 0,3544, d. h. die Lösung ist 28,37 procentig, welches Resultat durch den Versuch bestätigt ist.

Indem ich meine spec. Gewichtsbestimmungen des Seewer Eisenwassers und Stachelberger Schwefelwassers mit der Summe fixer Bestandtheile verglich, wurde ich gewahr, dass die Zahlen nur dann leidlich stimmen, wenn die kohlensauren Salze als Doppelcarbonate berechnet sind, was wiederum beweist, dass man diese in der That als chemische Verbindungen in der Auflösung anzunehmen hat. — Für Seewen (siehe Verhandl. d. naturf. Gesellsch. in Zürich 1855) fand ich ein mittleres spec. Gewicht = 1,00085; die Summe fixer Bestandtheile direct bestimmt war im Mittel = 0,5585 p. M, dabei waren entwichen 0,2150 Grm. bicarbonatbildende Kohlensäure, macht also mit vorigem 0,7735; diese Zahl stimmt schon weit besser mit obigem spec. Gewicht, auffallend stimmt aber der Werth 0,8502,

theilen Stachelberg einen sehr bescheidenen Rang ein, einzig die Quellen Nr. 12 und 14 stehen ihr in dieser Hinsicht nach, während Gurnigel den 3fachen, Schinznach mehr als den 4fachen, Nenndorf den 5fachen, Aachen den 7fachen, Harrogat den 25fachen, Sandefjord sogar fast den 40fachen Gehalt des Stachelberger Wassers zeigt.

Auch im *absoluten Schwefelwasserstoffgehalt* wird Stachelberg von einigen Quellen übertroffen. Ist er bei Stachelberg = 1, so finden wir ihn bei Schinznach $1^1/_2$, Harrogat $1^7/_{10}$, Nenndorf 2, Lavey $2^1/_3$, Schwarzsee $6^2/_5$, Salt-Lak-City $6^7/_{10}$. — Wenn wir aber den *Schwefelwasserstoff als wesentlichen Bestandtheil* betrachten, und denselben mit der Summe aller festen Stoffe vergleichen, dann steht Stachelberg vielen Quellen oben an, diese folgen sich nämlich in ihrem relativen HSgehalte in nachfolgender Ordnung: Schwarzsee $^1/_5$, Lavey $^1/_7$, Bagnères-de-Luchon $^1/_7$, Stachelberg $^1/_{10}$, Nenndorf $^1/_{15}$. Harrogat $^1/_{17}$, Schinznach $^1/_{30}$, Lostorf $^1/_{40}$, Salt Lak City $^1/_{40}$, Gurnigel $^1/_{70}$, Schöneck $^1/_{100}$, Weilbach $^1/_{170}$, Viterbo $^1/_{280}$, Aachen $^1/_{1000}$, Brussa $^1/_{1000}$, Sandefjord $^1/_{1000}$, Crailsheim $^1/_{7000}$. Hieraus geht hervor, dass Stachelberg neben Schwarzsee, Lavey und Bagnères-de-Lu-

---

erhalten durch Addition der berechneten Salzquantitäten. Für Stachelberg fand ich ein spec. Gew. = 1,00093 als Mittel einer grossen Zahl von Bestimmungen zu verschiedenen Jahreszeiten; es befindet sich darunter ein Component = 1,00068; die Summe fixer Bestandtheile indirect nach der 1. Combination (p. 32) inclusive bicarbonatbildende CO_2 war gleich 0,6796 p. M.; wiederum eine Zahl, die der aus der Rechnung hervorgegangenen 0,68 sehr nahe kömmt.

Wenn man die Kremers'schen Zahlenwerthe in Poggendorff's Ann. Bd. XCV, 120 miteinander vergleicht, so überzeugt man sich, dass man bei einem Gehalt an festen Bestandtheilen der 1 p. M. nicht einmal übersteigt, in der Formel $P = A . s - 1$, A direct = 1 setzen kann, so dass es erscheint, als wäre P volumlos, blos mit Gewicht in das Wasser eingetreten. In unsern Tabellen finden wir ein leidliches Correspondiren des spec. Gewichts mit der Summe fixer Bestandtheile blos bei *Gurnigel*, *Brussa* und *Viterbo*. — Wenn nun diese Relationen ohne Zweifel auch Andern schon klar waren, so fand ich sie doch nirgends in einem Lehrbuch der Chemie oder Physik, nicht einmal in der neuestens erschienenen physikalischen und theoretischen Chemie zu Graham-Otto's Lehrbuch, auseinander gesetzt, bitte deshalb die kleine Digression zu entschuldigen.

chon zu den reinsten Schwefelquellen gehört, dass also in medicinischer Hinsicht es vorzüglich als Heparwasser wirken wird.

Richten wir unser Augenmerk noch auf einige andere Bestandtheile, so sehen wir in Bezug auf die *Schwefelsäure* dass auch nicht ein einziges der in der Tabelle aufgenommenen Wasser ganz frei davon ist; nur in Bagnères-de Luchon beschränkt sich die Menge derselben auf Spuren. Verhältnissmässig reich daran ist *Schinznach*, *Gurnigel*, *Schwarzsee*, *Crailsheim*, *Nenndorf* und *Viterbo*, während Stachelberg nur einen mittleren Rang einnimmt.

Schweflige Säure finden wir einzig und zwar nur spurweise in den Pyrenäenwässern angemerkt, auch die *unterschweflige Säure* scheint ausser bei *Stachelberg* nur noch bei *Gurnigel* vorzukommen, doch ist die Frage, ob auch alle Analytiker sie aufgesucht haben.

Gebundene, sowie freie Kohlensäure fehlt, wie wir bemerken, fast keinem der Schwefelwasser, nur bei den Analysen der Pyrenäenthermen von Filhol fand ich keine angemerkt; ob sie wirklich nicht vorhanden, kann ich nicht wissen, da nur die positiven Resultate angegeben sind (Jahresbericht von L. und K. 1851. p. 664). Stachelberg steht in Bezug auf die Menge der letztern vor vielen Quellen im Vorzug, wie z. B. vor Schinznach, Lostorf, Schwarzsee, Lavey etc.

Die *Kieselsäure* scheint einigen Quellen ganz abzugehen, so: *Schwarzsee*, *Bex*, *Crailsheim*, und *Salt-Lak-City*, bei andern dagegen macht sie einen integrirenden Bestandtheil aus, so bei: *Aachen*, *Lavey*, *Bagnères-de-Luchon* und besonders bei den berühmten Thermen von *Brussa* in Kleinasien, wo sie fast $^1/_{10}$ der festen Bestandtheile beträgt.

Wir können deutlich bemerken, dass der Kieselerdegehalt mit der Temperatur zunimmt; bei dem Geysir auf Island, dessen Wasser siedet, beträgt nach Forchhammer*) die gelöste Kieselerde gerade die Hälfte der fixen Bestandtheile, daneben setzt er einen Tuff ab, der zu 84,43 p. C. aus Kieselsäure besteht. Viterbo scheint

*) G. Bischof Chem. phys. Geologie. Bd. I, p. 877.

seinen grossen Kieselerdegehalt beim zu Tage treten sofort auszuscheiden, wenigstens führt Poggiale dieselbe nicht als Bestandtheil des Wassers, wohl aber des Schlammes an.

Wir sehen ferner, dass *Chlor* in keinem der aufgeführten Schwefelwasser mangelt; während es aber bei den einen sehr zurücktretend ist (Stachelberg, Gurnigel, Crailsheim, Schöneck) bildet es bei den andern den Hauptbestandtheil (Lostorf, Bex, Lavey, Aachen, Bagnères-de-Luchon, Sandefjord; Salt-Lak-City.) Dieses Vorwalten des Chlor steht auch meist in inniger Beziehung mit der geologischen Beschaffenheit des Gebirges; die meisten dieser Quellen kommen aus tiefen Juraschichten oder aus dem Salzetage der Trias.

Brom ist nur in der *Sandefjordquelle* in erheblicher Menge vorhanden und es ist dabei zu bemerken, dass Strecker den Ursprung derselben dem Meere zuschreibt.

Eine beachtenswerthe Menge *Jod* enthält nur *Viterbo*, und *Fluor* ist überall nur in Spuren angemerkt, wenn es überhaupt vorkommt; im Uebrigen möchte man sich auch nicht die Mühe zur quantitativen Bestimmung gegeben haben, die man in derselben Absicht auf Brom und Jod verwendete.

Zu den Basen übergehend bemerken wir, dass das *Kaliumoxyd* mehreren Quellen ganz abgeht, in einigen nur spurweis auftritt, in allen andern aber mit Ausnahme von Gurnigel immer nur eine geringe Quote des *Natriumoxyds* ausmacht. Diese Erscheinung veranlasst mit Recht zu weiterem Nachdenken, und man hat sich besonders bei den Quellen der Pyrenäen gewundert, wie diese Schwefelnatrium oder sonst eine prävalirende Menge Natron enthalten können, da sie doch an der Grenze krystallinischer, kalifeldspathreicher Gesteine entspringen. Gustav Bischof giebt in dem eben citirten Werke p. 857, wenn auch nicht gerade mit Rücksicht auf die Pyrenäenwasser, für die allgemeine Erscheinung folgende Erklärung: „In Sedimentarformationen kommen Kalisilicate viel häufiger als Natronsilicate vor, da aber jene schwieriger zersetzbar sind als diese, so finden sich in Quellen Natronsalze viel häufiger,

und viel reichlicher als Kalisalze." — In der Stachelbergerquelle ist der Kaligehalt sehr gering, dagegen macht das Natron über $^1/_5$ der fixen Bestandtheile aus, was indess auch bei den andern Quellen der Tabelle der Fall ist.

Einen *Lithiongehalt* zeigen in den Tabellen nur *Stachelberg*, *Lavey*, *Aachen* und *Weilbach*.

Ammoniak ist nur in *Weilbach*, *Nenndorf*, *Harrogat* und *Schöneck* nachgewiesen worden. Wahrscheinlich wird sich dasselbe in allen Quellen, in denen sich organische Materien finden, in geringer Menge nachweisen lassen.

Das *Calciumoxyd* gehört wieder zu denjenigen Bestandtheilen der Quellen, die man constante, nie fehlende nennen kann. Seine Menge ist natürlich sehr relativ und hängt besonders von der Formation ab, aus der das Mineralwasser entspringt. In Quellen, die aus krystallinischen Felsarten kommen, kann der Kalkgehalt nie bedeutend sein und in der That zeigt uns Bagnères-de-Luchon eine sehr unerhebliche Menge desselben.

Für das *Magnesiumoxyd* gilt im Allgemeinen dasselbe, wie für den Kalk; es scheint aber zwischen Magnesia und Kalk ein ähnliches Verhältniss stattzufinden, wie zwischen Kali und Natron. Magnesia sehen wir in den meisten Fällen relativ in geringerer Menge auftreten als Kalk, wenn auch absolut der Magnesiagehalt den Kaligehalt gewöhnlich übersteigt. In unserer Tabelle sind es nur *Stachelberg* und *Sandefjord*, die ein umgekehrtes Verhältniss zeigen. Diese Erscheinung bietet indess einer Erklärung weniger Schwierigkeit als die obige; es wird nämlich hier besonders darauf ankommen, ob die Quelle reine oder dolomitische Kalksteine durchsickert; zugleich ergiebt sich aus den Löslichkeitsverhältnissen nach G. Bischof, dass kohlensaure Magnesia leichter von kohlensäurehaltigem Wasser angegriffen wird, als kohlensaurer Kalk. — Sickert eine Gypslösung über dolomitische Gesteine, so wird sich leichtlöslicheres Bittersalz und schwerlösliche Kreide bilden.

Strontiumoxyd und *Aluminiumoxyd* sind nicht selten in Schwefelwassern nachgewiesen worden, wie wir an der grössern Zahl der in der Tabelle verzeichneten bemerken können. Bei Stachelberg ist es mir aus dem pg. 16 der

ersten Abhandlung angeführten Grunde nicht ermöglicht gewesen, das erstere nachzuweisen.*)

Es mag auffallend erscheinen, in einem Mineralwasser, in dem man Schwefelnatrium oder Schwefelcalcium angiebt, zugleich noch ein Metall aus der *Cuproid-* und *Ferroidgruppe* anzuführen und doch bestimmten die Analytiker des Gurnigel-, Aachener-, Crailsheimer- und Weilbacherwassers, das Eisen quantitativ und setzten es als kohlensaures Eisenoxydul unter die Bestandtheile. Ich hatte schon früher p. 20 u. 24 angedeutet, dass, weil die Unlöslichkeit chemischer Verbindungen keine absolute sei, geringe Quantitäten einer Substanz unter Verhältnissen in Lösung existiren können, unter denen man gewöhnlich zu sagen pflegt: „Sie kann nicht vorkommen", daher es denn auch nichts Widernatürliches ist, wenn selbst in einem alkalischen Schwefelwasser Spuren von Eisen, Kupfer u. s. w. angeführt werden. Sobald man aber 0,0059 bis 0,0097 Grm. Eisenoxydul p. M. an CO_2 gebunden in einem alkalischen Schwefelwasser angiebt, so wäre diese Angabe doch eines Controlversuchs im Laboratorium werth. Nach meinen

*) Ich will hier noch darauf aufmerksam machen, dass die neuere Fresenius'sche Analyse des Weilbacher Brunnens auch noch *Baryt* zu 0,000787 p. M. anführt, und zwar an Kohlensäure gebunden, obschon das Wasser ziemlich schwefelsäurereich ist. Die Sache hat aber nichts gegen sich und stimmt vollständig mit den Ansichten, die ich schon in der ersten Abhandlung pg. 20 u. 30 niedergelegt habe. Der kohlensaure Baryt ist in reinem Wasser leichter löslich als der schwefelsaure; nach Fresenius lösen 1000 Th. Wasser 0,070 Th. des ersteren und nach G. Bischof 0,048 Th. des letztern. Die Quantität Baryt der Weilbacher Quelle ist aber äquivalent 0,001198 $\dot{Ba}\dddot{S}$, eine Menge, die also noch vollständig in 1000 Th. Wasser gelöst bleibt, es wird daher die Schwefelsäure der stärkern chemischen Attraction folgen uud an das Natron gehen, während sich der Baryt mit der Kohlensäure sättigt zu 0,00103 $\dot{Ba}\ddot{C}$, welche Menge 1000 Th. Wasser noch viel weniger sättigt, als die äquivalente Menge $\dot{Ba}\dddot{S}$. Allerdings werden die übrigen Salze die Löslickkeit modificiren, aber in welchem Verhältniss, darüber sind wir noch im Dunkeln, so gut wie über das Verhältniss der Mengenvertheilung der Basen und Säuren, wenn nach Berthollet eine Spaltung in 4 Salze vor sich gegangen sein sollte.

Versuchen, die ich p. 24 kurz erwähnt habe, wurden Eisen- und Kupferverbindungen durch Schwefelalkalien gefällt, aber eine geringe Menge konnten sie — wahrscheinlich als Sulfosalz — in Lösung erhalten. Schon Filhol war dieser Ansicht, indem er Eisen, Mangan und Kupfer als Schwefelverbindungen in den Wässern von Bagnerès-de-Luchon anführt (s. Tab. II). Diejenigen Quellen, die einen noch bedeutenderen Eisengehalt als den oben citirten zeigen z. B. Sandefjord mit 0,0290 FeO p. M., können nur Schwefelwasserstoffwasser, aber keine Heparwasser sein.

Bei einem vergleichenden Blick auf die *organischen Substanzen* und *Gase*, mag in Betreff der erstern *Stachelberg* mit *Aachen* etwa gleich kommen, denn ich erwähnte p. 33 dass für Stachelberg die organischen Substanzen etwas zu hoch angerechnet sind. *Weilbach* schliesst sich den vorigen an; einen auffallend hohen Gehalt zeigen *Sandefjord* und *Viterbo*; bei letzterer ist er relativ am höchsten, denn er beträgt circa $^1/_{15}$ der fixen Bestandtheile. — Was die Gase anbetrifft, so weisen *Kohlenwasserstoff* (Grubengas CH_2) in unserer Tabelle nur 3 Quellen auf: *Aachen*, *Nenndorf* und *Harrogat*. Es ist vielleicht weniger anzunehmen, dass die übrigen dieses Gas nicht enthalten, als dass seine Gegenwart dem Analytiker entgangen sei, wenigstens bei solchen Quellen, die aus Sedimentärformationen stammen. Wöhler giebt in seiner 1835 unternommenen Analyse der Nenndorfer Quellen*) ausdrücklich an, keinen Kohlenwasserstoff gefunden zu haben; 14 Jahre später (1850) weist Bunsen mit seinen trefflichen eudiometrischen Methoden Grubengas quantitativ nach**) und um dieselbe Zeit etwa bestimmte er auch den Kohlenwasserstoff und die übrigen Gase der Aachener Quellen. Bei Harrogat war es Hofmann, der ebenfalls nach der Bunsen'schen Methode die Gasanalyse ausführte***).

Der ziemlich hohe *Stickstoffgehalt* der Schwefelwasser ist eine bekannte Thatsache. Aus unseren Tabellen sehen

---

*) Die Schwefelwasserquellen zu Nenndorf von Dr. H. d'Oleire und Dr. F. Wöhler. p. 35.

**) Bad Nenndorf von Dr. Grandidier. p. 11.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, p. 294 ff.

wir, dass bei allen Quellen, deren Gase bestimmt wurden, der Stickstoffgehalt ein sehr annährend gleicher ist, der im Wasser nicht einmal um 10 C. C. p. M. variirt; einzig Lavey zeigt die ungewöhnliche Zahl 170,9 p. M.; es ist aber sehr wahrscheinlich, dass hier ein Irrthum vorschwebt. Die Analyse ist dem Handwörterb. von Liebig und Kopp entlehnt worden, und dort ist der Stickstoffgehalt pro 7680 Gran zu 10,04 Cub.-Zoll angegeben.

Sauerstoffgas finden wir in der Tabelle *nur* bei den *Aachener Quellen*, deren Gase von Bunsen bestimmt wurden. Dieses Factum ist deswegen interessant, weil die meisten Analytiker zu Anfang dieses Jahrhunderts unter den absorbirten Gasen der alkalischen Schwefelwasser auch Sauerstoff auffanden, freilich in Folge fehlerhafter Methoden und unvorsichtiger Manipulation; wir dürfen z. B. nur auf Kielmeyer's Analyse des Stachelberger Wassers von 1815 zurückweisen, auch Wurzer, einer der ersten Analytiker der Nenndorfer Quellen, will in diesen Sauerstoff gefunden haben. Die spätern Chemiker negirten die Angaben der frühern, indem sie nebenbei darauf hinwiesen, dass die Schwefelalkalien den Sauerstoff alsobald verzehren würden, und auch wirklich als eudiometrische Absorptionsmittel angewandt worden seien. Bunsen hat nun wieder durch die Schärfe seiner Methoden gezeigt, dass das Verzehren des Sauerstoffs doch nicht so vollständig und schnell vor sich gehe, falls der Hepargehalt einer Quelle nicht allzubedeutend ist. So sehen wir denn, wie mit der allmählichen Erweiterung der Kenntnisse und der Schärfung sinnlicher Wahrnehmung die Wissenschaft ihre Phasen durchmacht, um endlich, vielleicht nach mehreren Oscillationen, im statischen Gleichgewicht der Wahrheit für immer zu ruhen.

Hiermit glaube ich eine wissenschaftliche Vergleichung des Stachelberger Wassers mit 17 der bekanntesten und vorzüglichsten Schwefelquellen der Erde gegeben zu haben; doch wird die I. Tabelle mehr Interesse haben für den Chemiker und Naturforscher als wie für den praktischen Arzt. Diesem muss mit Recht die II. Tabelle willkommener sein, weil die therapeutische Wirkung von der Quali-

neinigen an

s oder nur als bi

			he. Asiatische.	Amerikan.
ien. (uelle.) ein- sen.	9. Crailsheim Würtember	rd.	17. Brussa. (Kukurtlu-quelle.) Asiat. Türkei.	18. Salt-Lak-City. Rocky Mountains.
		ir.	L. Smith.	D. Gale.
ebig.	Mayer.		—	—
-	362		Vulcanisch. ?	—
racke.	Trias.		83°	—
o	—		—	—
-	—		1,00118	1,0820
349	—		1,1940	10,2308
190	2,0543			
			0,0014	0,0073
410	0,0036			
			—	0,3745
-	—			
			0,2228	0,3632
020	0,9257		—	—
-	—		—	—
-	—		0,1927	0,4493
057	0,2159		0,1927	—
461	0,2042		0,1100	—
611	—		—	—
ur	—		0,0103	5,4749
101	0,0089		—	—
279	—		—	—
043	—		—	—
ur	—			
			0,0109	—
353	0,0023		0,2665	3,9613
481	0,0768		—	—
012	—		—	—
-	—		0,1414	0,4488
877	0,7128		0,0130	0,1084
450	0,0913		—	—
016	—		0,0012	—
ur	—		Spur	—
590	0,0097		—	—
-	—		—	—
-	—			
			0,0342	—
517	—		—	—
C. C.	—		—	—
C.? „	—		—	—
„	—			

seinem zu Tage treten merkwürdiger

hen ils. 1) Der gebun

p. C. an. — Die Gasvol

gering, ist relativ doch noch dem vieler anderer Schwefelquellen der Schweiz und Deutschlands überwiegend. Von weniger häufig vorkommenden Körpern hat Stachelberg ebenfalls mehrere aufzuweisen, wie Spuren von *phosphorsaurer Thonerde*, *Fluor*, *Eisen*, sogar *Kupfer*, das in unsern Tabellen nur noch in Bagnerès-de-Luchon angedeutet ist und eine nicht unmerkliche Menge *Lithion*. Die *Temperatur* ist relativ niedrig, indess im Verlauf eines Jahres nur unbedeutenden Schwankungen ausgesetzt. Was endlich die *topographische Lage* anbetrifft, so glaube ich steht Stachelberg in einem Vorzuge, den nur wenige ausländische Bäder mit ihm theilen. Die reine Gebirgsluft, die alpine Umgebung, die pittoreske Aussicht auf die colossalen Felspyramiden, auf die Gletscher und Firnkuppen des nahen Tödigebirges, das majestätische Tosen und der dumpf zu Thal hallende Donner periodischer Gletscherstürze und Schlaglawinen, verbunden endlich mit der bequemen Zugänglichkeit bis in die hintersten Thalwinkel, an den Rand der Eiswälle — dies Alles wird auf den Curgast, wie auf den flüchtigen Gebirgswanderer, einen Eindruck ausüben, bei dessen Erinnerung im Flachlande ein leises Sehnen nach solchem Naturgenuss wohl unwillkürlich wieder wach wird.

Breslau, im September 1857.

LXX.

Notizen.

1) *Ueber ein neues Doppelcyanür von Aluminium und Eisen* macht Ch. Tissier (*Compt. rend.* 1857. *t. XLV.* (*No.* 6) *p.* 232) folgende Mittheilungen:

Bei Gelegenheit der Trennung der Phosphorsäure von der Thonerde fand der Verf. schon früher, dass die Thonerde fast vollkommen, selbst aus stark sauren Lösungen durch Kaliumeisencyanür ausgefällt wird. Dieser Nieder-

schlag hat eine bestimmte Zusammensetzung, welche durch folgende Formel ausgedrückt werden kann:

$$3FeCy + 2Al_2Cy_3.$$

Ein Doppelsalz von dieser Zusammensetzung müsste einen Glührückstand geben, der enthielte:

Thonerde	46,42
Eisenoxyd	53,58
	100,00

Die Analyse der Glührückstände des obigen Doppelsalzes ergab:

	I.	II.	III	IV.	V. *)
Thonerde	44,16	45,21	44,75	44,70	44,89
Eisenoxyd	55,84	54,79	55,25	55,30	55,11
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Diese Zahlen entsprechen aber, wie man sieht, ziemlich gut der obigen Formel:

$$3FeCy + 2Al_2Cy_3,$$

welche ein Berlinerblau darstellt, in dem das Eisensesquicyanür durch Aluminiumsesquicyanür ersetzt ist.

Die obigen vier Analysen sind mit verschieden bereiteten Salzen und ungleichen Gewichtsmengen desselben gemacht worden; bei der Darstellung wurden jedesmal verschiedene Salzmengen, die Thonerde aber stets in Ueberschuss angewendet und Säure bis zur stark sauren Reaction zugesetzt.

Bei der Analyse des Glührückstandes wurde die Methode von H. Deville angewendet, welche darin besteht, das Gemenge der beiden Oxyde von Aluminium und Eisen der successiven Einwirkung eines Stroms von Wasserstoff und Chlorwasserstoffgas zu unterwerfen.

---

2) *Neue Darstellungsweise des Triäthylamins.*

Auf vielfachere Weise, als bisher, kann diese Base nach A. W. Hofmann dargestellt werden, wenn cyansaurer Aether mit Aethernatron in gelinder Wärme digerirt, und die Flüssigkeit nachher im Sandbade destillirt wird (Ann. der Chem. u. Pharm. CIII, 352).

Das stark alkalische weingeisthaltige Destillat mit

*) Ist das Mittel der Analysen II, III u. IV.

Salzsäure eingedampft und mit Kalilauge versetzt gab ein leichtes Oel von dem bekannten Geruch des Triäthylamins und das Platinchloriddoppelsalz bildete die leichtlöslichen orangerothen schönen Krystalle von der Formel:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}NHCl + PtCl_2.$$

Diese Bildungsweise der Base ist ganz analog der Entstehung des Aethylamins aus cyansaurem Aether und Alkalihydrat, nur dass statt Wassers Aethyloxyd sich zerlegt.

$$C_4H_5O\ C_2NO \text{ und } 2\dot{N}a\dot{H} = N\left\{\begin{matrix}H\\H\\C_4H_5\end{matrix}\right. \text{ und } 2\dot{N}a\ddot{C}.$$

$$C_4H_5O\ C_2NO \text{ und } 2(\dot{N}aC_4H_5O) = N\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right. \text{ und } 2\dot{N}a\ddot{C}.$$

---

3) *Verbindungen von salpetersauren Salzen mit essigsauren und ameisensauren Salzen.*

Wenn eine concentrirte Lösung von essigsaurer Baryterde in der Siedehitze mit salpetersaurem Baryt gesättigt wird, so scheidet sich nach E. Lucius (Ann. der Chem. u. Pharm. CIII, 113) zuerst der Ueberschuss des letztern Salzes aus, dann erhält man grosse rhombische Prismen, die leicht in Wasser, nicht in absolutem Alkohol löslich sind, schnell verwittern, in der Glühhitze verpuffen und aus $\dot{B}a\ddot{\ddot{N}} + \dot{B}a\bar{A} + 8\dot{H}$ bestehen, in 100 Th.:

		Berechnet.
$\dot{B}a$	59,23	59,33
C	9,34	9,29
H	1,59	1,15
$\dot{H}$	21,45	21,8

Wenn auf die eben angeführte Art ameisensaures Bleioxyd in salpetersaurem gelöst wird, so scheiden sich grosse rhombische luftbeständige Tafeln aus, die bei 100°

Wa[illegible]eren, schwach verpuffen und aus $\dot{Pb}\ddot{N} + 3.\dot{Pb}\bar{F}$ $+ 2$[illegible]hen, in 100 Th. enthält das wasserfreie Salz:

		Berechnet
$\dot{Pb}$	70,75	70,92
C	5,67	5,72
H	0,83	0,80
N	2,29	2,22
O	—	20,34

---

4) [illegible]önigswassers auf Alkohol.

[illegible]net.

(Comp[illegible] (No. II.) p. 386).

I[illegible]ure, sowie die der Chlorwasserstoi[illegible] bekanntlich genau untersucht, währen[illegible] an di[illegible]ukte der Einwirkung des Königswassers n[illegible] ni[illegible], obwohl dieselben wegen einer doppelten Wirkung, ein[illegible] Chlorung und einer Oxydation jedenfalls interessant sind.

Die Bildung des Königswassers ist ausgedrückt durch:

$$NO_5 + HCl = NO_4 + HO + Cl,$$

und Gay-Lussac erhielt durch die Verdichtung der Produkte des Königswassers die Verbindung:

$$NO_2Cl, NO_2Cl_2.$$

Die folgenden Reactionen sind ebenfalls bekannt:

$$C_4H_6C_2 + NO_5, HO = 2HO + \underbrace{C_4H_5O, NO_5}_{\text{Salpetersäureäther}}.$$

$$C_4H_6O_2 + HCl = \underbrace{C_4H_5Cl}_{\text{Chlorwasserstoffäther}} + 2HO.$$

Bei Anwendung von käuflicher Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure erhält man nur in ihren Wassergehalte von einander verschiedene Produkte.

Zu nachstehenden Versuchen wurden gleiche Volumina reine Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäuremonohydrat in einem Fussglas mit demselben Volumen Alkohol von 36° gemischt und dabei das Königswasser auf den Alkohol gegossen. So geht die Einwirkung rascher vor sich. Man

bemerkt anfänglich durchaus keine Reaction, die Flüssigkeit bleibt ruhig und die Temperatur erhöht sich nicht. Nach einiger Zeit, welche zwischen 10 und 15 Minuten schwankt, je nach Stärke des Alkohols und des Königswassers, entstehen Bläschen, während sich die Flüssigkeit erhitzt. Die Flüssigkeit trübt sich, die Reaction wird sehr heftig, und es tritt endlich ein Sieden in der Flüssigkeit ein unter Entwicklung von Dämpfen, welche durchdringend riechen und die Augen sehr heftig angreifen. Dieses Kochen dauert 5—10 Minuten, selbst bei einer schwachen Mischung, bis sich die Flüssigkeit allmählich abkühlt und eine hellgrüne Farbe annimmt.

Zur Aufsammlung der Destillationsprodukte bei dieser Reaction wendete ich einen Apparat an, der zusammengesetzt war aus einer Retorte mit Vorstoss, der in eine Vorlage mündete, an diese schloss sich mittelst einer Kautchukröhre eine Uförmige, mit einer Kältemischung umgebene Röhre an, und mit dieser war noch eine zweite und eine dritte Uförmige Röhre verbunden. Die Destillation geht von selbst von Statten. Man erhält Aldehyd, Salpetersäureäther, Ameisenäther und Aldehyd, vielleicht eine Aethylverbindung und eine stickstoffhaltige Verbindung; Chloral und Ameisensäure, vielleicht Chloroform (?); Chlorwasserstoffäther konnte nicht nachgewiesen werden. Das sich entwickelnde Gas enthält Stickstoffoxydul und Stickstoffoxyd. Behandelt man die Produkte der ersten Destillation mit etwas Bleiglätte und unterwirft sie dann einer fractionirten Destillation, so erkennt man diese verschiedenen Produkte an ihren Geruch und ihren verschiedenen Siedepunkten.

Die in der Retorte bleibenden Flüssigkeiten liessen bei der Destillation die Gegenwart von: Alkohol, Essigsäure, Essigäther, Oxalsäure, Acetal oder einem analogen bei 102° flüchtigen Körper erkennen. Durch Sättigung des Rückstandes in der Retorte mit Kalk erhält man lösliche und unlösliche Verbindungen, als oxalsauren, salpetersauren Kalk und Chlorcalcium, oxyglykolsauren Kalk und endlich verharzbare Körper unbestimmter Natur.

Die hierbei stattfindenden Vorgänge lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$C_4H_6O_2 + 2Cl = 2HCl + \underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd.}}.$$

$$C_4H_6O_2 + NO_5, HO = 2HO + \underbrace{C_4H_4O, NO_5}_{\text{Salpetersäureäther.}}.$$

$$\underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd.}} + Cl_6 = 3HCl + \underbrace{C_4HCl_3O_2}_{\text{Chloral.}}.$$

$$\underbrace{C_4HCl_3O_2}_{\text{Chloral.}} + 2HO = \underbrace{C_2HCl_3}_{\text{Chloroform.}} + \underbrace{C_2HO_2, HO}_{\text{Ameisensäure.}}.$$

Wenn, was man voraussetzen kann, eine stickstoffhaltige Verbindung mit dem Radikal des Alkohol existirt, so wäre deren Entstehung ausgedrückt durch die Gleichung:

$$C_4H_6O_2 + NO_5, HO = 2HO + C_4H_5NO_4.$$

Dies wäre ein Aethylnitrür.

Die in den Produkten der Zersetzung und Destillation neben Alkohol gefundene Essigsäure und Oxalsäure, muss natürlich Veranlassung zur Entstehung von den entsprechenden Aethern geben.

---

5) *Ueber die Verbreitung des Fluors.*

Aus den Untersuchungen von J. Nicklès (*Compt. rend.* 1857. *t. XLV* (*No.* 10) *p.* 331) ergeben sich folgende Resultate:

1) Es ist Fluor in sehr geringer Menge im Blute und

2) im Harn enthalten.

3) Es findet sich Fluor in den Knochen, jedoch in viel geringeren Mengen als man bisher annahm. Nach Berzelius enthalten 100 Grm. Knochenerde 3 Grm. Fluorcalcium. Nach des Verf. neuen Bestimmungsmethoden enthält ein Kilogrm. Knochensubstanz kaum 5 Centigrm. Fluorcalcium.

4) Die Quellen aus welchen der thierische Organismus das Fluor entnimmt, sind:

1) Die Trinkwässer.

2) Die Pflanzensubstanzen.

Beide enthalten es in so geringer Menge, dass man zu seiner Auffindung wenigstens ein Kilogrm. Asche oder den Verdampfungsrückstand von einigen Tausend Liter Wasser anwenden muss.

3) Zufällig kann der Organismus auch Fluor aus Mineralwässern entnehmen, welche alle Fluorüre, in grösserer Menge als die Trinkwässer, enthalten.

4) Dieser Umstand scheint die Wirksamkeit gewisser schwacher Mineralwässer zu erklären, wie des Wassers von Plombières, Mont-Dore etc.

5) Das Wasser der Seine zu Paris und das des Rheins bei Strassburg geschöpft, enthielten am wenigsten Fluor.

6) Unter den französischen Flüssen enthält die Somme bei Amiens am meisten Fluor.

7) Die verschiedenen Mineralwässer enthalten sehr ungleiche Mengen von Fluorüren, unter den untersuchten enthielten die meisten Fluorüre: das Wasser von Contrexeville, von Antogast und von Châtenois (Bas-Rhin) (s. dies. Journ. Bd. LXXI, p. 319).

8) Dagegen enthält das Meerwasser (atlantischer Ocean) nicht wahrnehmbare Mengen in 300 Litern. Hierin zeigt sich eine wesentliche Verschiedenheit zwischen diesen Mineralwässern und dem Meerwasser, mit welchem sie Aehnlichkeit haben.

9) Das Gesetz der Verbreitung des Fluors auf der Erdoberfläche lässt sich folgendermaassen ausdrücken:

In allen Wässern, welche doppeltkohlensauren Kalk enthalten, ist Fluorcalcium vorhanden; es kann auch Fluor in den Gesteinen und Mineralien vorkommen, welche durch Sedimentation entstanden sind.

10) Die übliche Methode der Auffindung des Fluors hat zwei Fehler, in Folge deren öfters Fluor gefunden wurde, wo es nicht vorhanden ist.

A. Die Schwefelsäure kann selbst eine Wirkung auf die Glasplatte ausüben (d. Journ. Bd. LXXI, 383).

B. Sie kann kleine Mengen von Fluorwasserstoffsäure enthalten.

11) Man umgeht diese zu Irrungen Anlass gebenden Umstände:

A. Durch Anwendung eines Plättchens von Bergkrystall, statt der Glasplatte und

B. durch Anwendung einer Säure, welche frei von Fluorwasserstoffsäure ist.

12) Die vorzugsweise zur Zersetzung der Fluorüre angewendete Säure ist die Schwefelsäure, die man reinigt durch Verdünnen mit Wasser und Erwärmen auf 150—180° während einiger Zeit.

13) Der Verf. wendet Chlorwasserstoffsäure an, die man im Handel frei von Fluor findet.

14) Alle m [illegible] säure ausgeführten Fluorbestimmun [illegible] lt werden.

1 [illegible] n für fluorhaltig angesehn, w [illegible] ren Zersetzungsprodukten gefundene [illegible] eagentien, besonders durch die Sc [illegible] orden.

6) *Analyse* [illegible] *Baryts und Strontians.*

Der nach Böttgers Methode dargestellte chlorsaure Baryt hatte bei Versuchen, welche A. Souchay (Ann. d. Chem. u. Pharm. CII, 381) anstellte, dieselbe Zusammensetzung, wie Wächter sie angegeben: $\dot{Ba}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl}+\dot{H}$. Aber der chlorsaure Strontian bildete könige, kleine Krystalle, die an der Luft zerflossen und die Zusammensetzung $\dot{Sr}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl}+5\dot{H}$ hatten, was durchaus nicht mit Wächter's Angaben übereinstimmt, dagegen besser mit dem Wassergehalt, den Chenevix diesem Salze zutheilt.

Das Salz war völlig frei von Kalk- und Barytbeimengung, löste sich leicht in Wasser, etwas schwieriger in Weingeist.

Druckfehler.

S. 246 Z. 13 v. u. l. nicht für leicht.
„ 252 „ 11 v. u. l. 18 für 1.
„ 255 „ 7 v. o. l. Guckelberger für Gachelberger.
„ 256 „ 6 u. 9 v. u. l. Dornhai für Dornsai.
„ 257 „ 11 v. u. l. Verhalten für Verfahren.

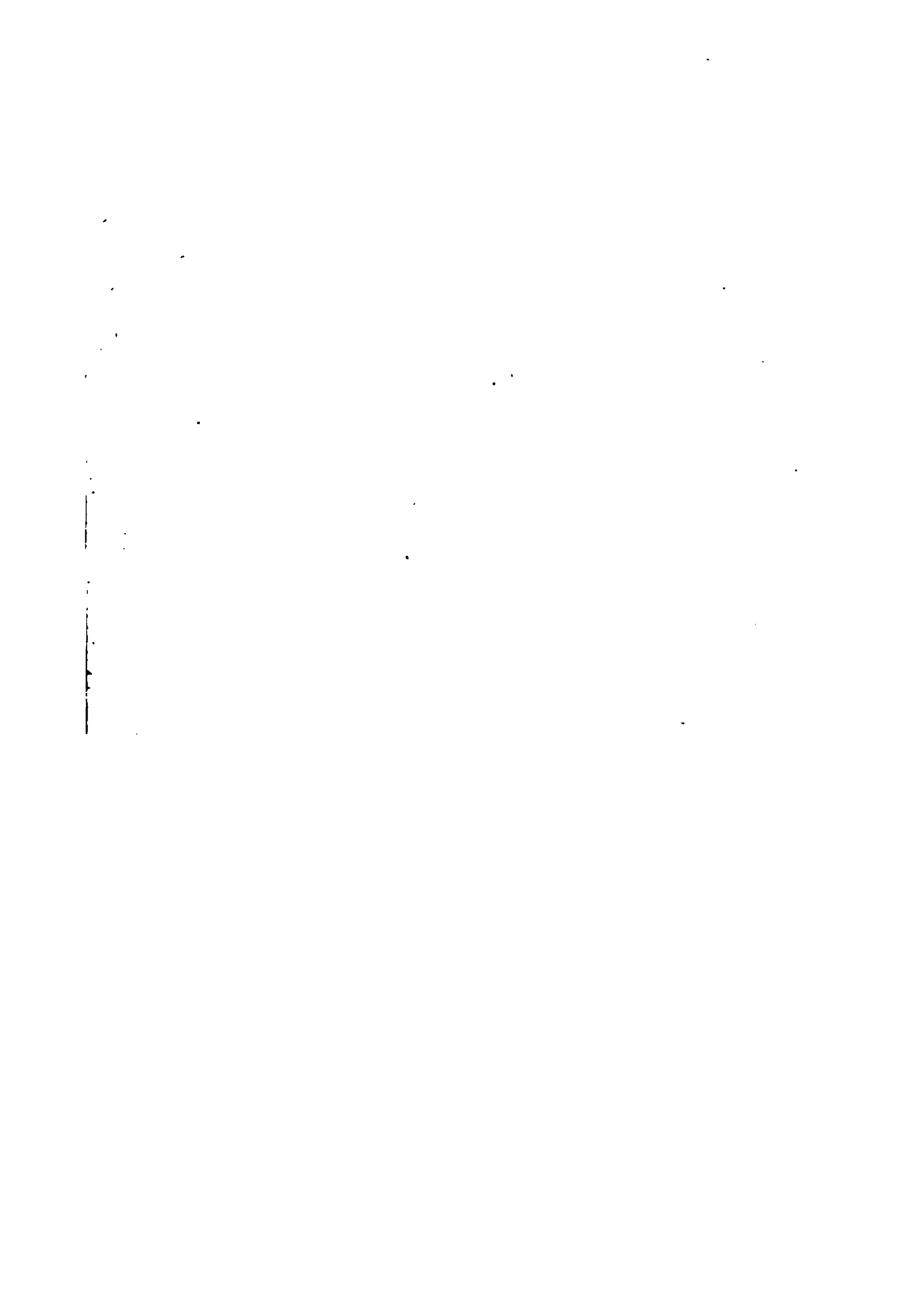
REGISTER

ÜBER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1857.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND LXX—LXXII.



A.

Die römischen Zahlen bezeichnen den Band, die arabischen die Seite, das Zeichen : : bedeutet das Verhalten des angeführten Körpers zu . . . .

B.

C.

D.

E.

F.

H.

I.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Z.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.

